

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090191 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/02, 14/08, 16/02, 16/40, 28/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003813
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-102019 2003 年 4 月 4 日 (04.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町 2 丁目 10 番 26 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 玉垣 浩 (TAM-AGAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6768670 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内 Hyogo (JP). 小原 利光 (KOHARA, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒6768670 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内 Hyogo (JP). 佐藤 俊樹 (SATO, Toshiaki) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALUMINA COATING FILM COMPRISING α -TYPE CRYSTAL STRUCTURE AS PRIMARY CRYSTAL STRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING MEMBER COATED WITH LAMINATED COATING FILM

(54) 発明の名称: α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法および積層皮膜被覆部材の製造方法

(57) Abstract: A method for forming an alumina coating film comprising an α -type crystal structure as the primary crystal structure thereof on a substrate (including a substrate having a coating film formed in advance thereon), which comprises treating the surface of the substrate with a ceramic powder comprising the same crystal structure as that of the α -type crystal structure of alumina as the primary crystal structure thereof. The method allows the formation of an alumina coating film comprising an α -type crystal structure as the primary crystal structure, which is excellent particularly in heat resistance, at a relatively low temperature, independently of the kind of the substrate.

(57) 要約: 特に耐熱性に優れた α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法であって、基板 (基板上に予め皮膜が形成されたものを含む) に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するにあたり、結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うことによって、基板の種類を考慮することなく比較的低温で、基板上に該 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成する方法を提供する。

明細書

α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法および積層皮膜被覆部材の製造方法

技術分野

本発明は、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材等に被覆される α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、および該方法で最表面に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成する積層皮膜被覆部材の製造方法に関するものであり、詳細には、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜（以下、単に「 α 型主体アルミナ皮膜」ということがある）を、上記切削工具や摺動部材等の基板の種類を考慮することなく該基板の特性を損なうことのない低温条件で形成することのできる有用な製造方法に関するものである。

尚、本発明によって得られるアルミナ皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

背景技術

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超硬合金製の基板表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜が、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成されたものが用いられている。

特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が特性として要求されるので、該両特性を有するものとして、特にチタンアルミニウム窒化物（TiAlN）が、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。この様にTiAlNが優れた特性を発揮するのは、皮膜に含まれるアルミニウムの作用により耐熱性が

向上し、800℃程度の高温まで安定した耐摩耗性と耐熱性を維持できるからである。該TiAlNとしては、TiとAlの組成比の異なる様々なものを使用されているが、その大半は、上記両特性を備えたTi:Alの原子比が50:50~25:75のものである。

ところで切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。この様な状況下、上記TiAlN膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、アメリカ特許第5879823号公報に示されるように、TiAlN膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

アルミナは、温度によって様々な結晶構造をとるが、いずれも熱的に準安定状態にある。しかし、切削工具の如く切削時における刃先の温度が、常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合には、アルミナの結晶構造が変化し、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。ところが、CVD法を採用し、基板温度を1000℃以上に高めることによって形成される α 型結晶構造のアルミナだけは、一旦形成されると、以後の温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、 α 型結晶構造のアルミナ皮膜を被覆することが有効な手段とされている。

しかしながら、上述した通り α 型結晶構造のアルミナを形成するには、基板を1000℃以上にまで加熱しなければならないため、適用できる基板に限られる。基板の種類によっては、1000℃以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基板としての適性が失われる可能性が生じるからである。また、超硬合金の様な高温用基板であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。また、耐摩耗性を発揮する膜として基板上に形成されたTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は一般に最高で800℃程度であり、1000℃以上の高温にさらされると、皮膜が変質し、耐摩耗性が劣化するおそれがある。

この様な問題に対し、アメリカ特許第5310607号公報には、上記アルミナと同レベルの高硬度を有する $(Al, Cr)_2O_3$ 混合結晶が、500℃以下の低温域で得られた旨報告されている。しかしながら、被削材が鉄を主成分とするものである場合、前記混合結晶皮膜の表面に存在するCrが、切削時に被削材中の鉄と化学反応を起こし易いため、皮膜の消耗が激しく寿命を縮める原因となる。

また O.Zywitzki, G.Hoetzsch らは、「Surf.Coat.Technol.」(86-87 1996 p.640-647) で、高出力(11-17kW)のパルス電源を用いて反応性スパッタリングを行うことで、750℃で α 型結晶構造の酸化アルミニウム皮膜を形成できた旨報告している。しかし、この方法で α 型結晶構造の酸化アルミニウムを得るには、パルス電源の大型化が避けられない。

この様な問題を解決した技術として、特開2002-53946号公報には、格子定数が4.779Å以上5.000Å以下で、膜厚が少なくとも0.005μmであるコランダム構造(α 型結晶構造)の酸化物皮膜を下地層とし、該下地層上に α 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。上記酸化物皮膜の成分は、 Cr_2O_3 、 $(Fe, Cr)_2O_3$ 又は $(Al, Cr)_2O_3$ のいずれかであることが好ましく、該酸化物皮膜の成分が $(Fe, Cr)_2O_3$ である場合には、 $(Fe_x, Cr_{(1-x)})_2O_3$ (ただし、 x は $0 \leq x \leq 0.54$)を採用することがより好ましく、また、該酸化物皮膜の成分が $(Al, Cr)_2O_3$ である場合には、 $(Al_y, Cr_{(1-y)})_2O_3$ (ただし、 y は $0 \leq y \leq 0.90$)を採用することがより好ましいと示されている。

また、硬質皮膜としてTi、Cr、Vよりなる群から選択される1種以上の元素とAlとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層として $(Al_z, Cr_{(1-z)})N$ (ただし、 z は $0 \leq z \leq 0.90$)からなる皮膜を形成し、さらに該皮膜を酸化処理してコランダム構造(α 型結晶構造)の酸化物皮膜を形成した後、該酸化物皮膜上に α

型結晶構造のアルミナを形成することが有用である旨示されている。

本発明者らも、硬質皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成すべく、様々な方法等を提案した（例えば特願2002-233848号）。

しかし、本発明者らがこれまで提案した方法を硬質皮膜以外の様々な種類の基板に適用したところ、基板の種類によっては α 型主体アルミナ膜が得られなかった。また、 α 型主体アルミナ膜を形成できる上記硬質皮膜についても、約700℃と比較的低温域で成膜を行うと、得られるアルミナ膜の結晶構造は、 α 型結晶構造に対して γ 型結晶構造の比率が増加した。これらを確認した実験結果について以下に詳述する。

まず、基板として以下①～③の3つを用意し、下記実験Aおよび実験Bを行った。

①Siウエハ

②超硬合金製の基板（12.7mm×12.7mm×5mm）を、鏡面研磨（ $Ra=0.02\mu m$ 程度）し、該基板上に予めアークイオンプレーティング法（以後、AIP法と略記する）で2～3 μm のTiAlN皮膜（ $Ti_{0.55}Al_{0.45}N$ ）を硬質皮膜として形成したもの

③上記②と同様の処理をした超硬合金製の基板上に、予めAIP法で2～3 μm のCrN皮膜を硬質皮膜として形成したもの

<実験A>

まず基板の酸化処理を行い、その後にアルミナ皮膜を形成した。基板の酸化処理およびアルミナ皮膜の形成は、AIP用蒸発源（後記図1に示す番号7）やマグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ加熱機構、基板回転機構等を備えた、図1に示す真空成膜装置（神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機）で行った。

上記基板の酸化処理は次の様にして行った。即ち、試料（基板）2を装置1内の回転テーブル3上の遊星回転治具4にセットし、装

置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置中央部に設置したヒーター5と装置内部の側面2箇所を設置したヒーター5で試料を750℃となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置1内に、酸素ガスを流量300 s c c m、圧力0.75 Paとなるよう導入し、20分間加熱保持して酸化を行った。

アルミナ皮膜は次の様にして形成した。即ち、アルゴンと酸素の雰囲気中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図1における2台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード6にそれぞれ約2.5 kWのパルスDC電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して約2 μmのアルミナ皮膜を形成した。尚、アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン-酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。

この様にして形成された皮膜の表面を薄膜X線回折装置で分析し、最表面に形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。図2に上記基板②(TiAlN皮膜)を用いた場合、図3に上記基板③(CrN皮膜)を用いた場合、また図4に上記基板①(Siウエハ)を用いた場合のアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果を示す。

図2では、TiAlNを示す回折ピークと若干のγ型結晶構造のアルミナを示す回折ピーク(以下、「γアルミナピーク」という)がみられるが、α型結晶構造のアルミナを示す回折ピーク(以下、「αアルミナピーク」という)が最も大きく、TiAlN皮膜上にはα型主体アルミナ膜が形成されていることがわかる。また図3でもαアルミナピークが最も大きいことから、CrN皮膜上にもα型主体アルミナ膜が形成されていることがわかる。尚、図3では、CrN膜の表面が酸化されてできたクロム酸化物を示すピークも確認された。

これに対し図4では、αアルミナピークが検出されておらず、Siウエハ上にはγ型結晶構造主体のアルミナ膜が形成されているこ

とがわかる。

＜実験 B＞

次に、基板温度を 700℃と上記実験 A より低温とすることを除き、上記実験 A と同じ条件で上記基板①～③のそれぞれにアルミナ皮膜を成膜し、得られたアルミナ皮膜を薄膜 X 線回折装置で分析した。その結果を上記基板② (TiAlN 皮膜) について図 5 に、上記基板③ (CrN 皮膜) について図 6 に、また上記基板① (Siウエハ) について図 7 に示す。

図 5 と前記図 2 は、いずれも TiAlN 皮膜上に成膜したものであるが、より低温域でアルミナ皮膜を形成すると、図 5 に示されるように α アルミナピークに対する γ アルミナピークの強度比が高くなり、アルミナに占める γ 型結晶構造のアルミナの比率が増加することがわかる。

また、上記基板③ (CrN 皮膜) を用いた場合にも同様の結果が得られた。即ち、図 6 と前記図 3 との比較から、図 6 には、前記図 3 ではみられなかった γ アルミナピークが確認され、成膜温度が低温域の場合には、 γ 型結晶構造のアルミナが形成し易いことがわかる。

上記基板① (Siウエハ) の場合には、成膜温度が 750℃の場合 (前記図 4) と同様に、図 7 ではアルミナピークとして γ アルミナピークしか確認できず、本発明で意図する成膜温度では、 γ 型結晶構造のアルミナしか形成されないことがわかる。

発明者は、その他の条件についても変化させて同様の実験を行った結果、最も α 型結晶構造のアルミナが形成しやすいのは、基板表面が、CrN 等の Cr を含む皮膜の場合であり、次に TiAlN 等の Al を含有する皮膜、TiN, TiCN 等の Ti を含有する皮膜がこれに続き、該皮膜の形成されていない高速度鋼製や超硬合金製の基板上にも、 γ 型結晶構造のアルミナと混合して α 型結晶構造のアルミナが形成されることを確認した。しかし Siウエハ上には、

どの様に条件を変更しても γ 型結晶構造のアルミナしか形成されなかった。

本発明は、上記の様な事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、表面に上記TiAlN皮膜やCrN皮膜等の形成された基板のみならず、Siウエハの様に約800℃以下では γ 型結晶構造のアルミナしか形成されない基板にも、該基板の変形・変質を生じさせない比較的低温で、 α 型主体アルミナ皮膜を形成する方法を提供することを目的とした。

この様に、 α 型主体アルミナ皮膜が形成され難い基板への成膜方法を確立することで、基板の種類を考慮することなく低温域で α 型主体アルミナ皮膜を形成できると考える。

また本発明は、 α アルミナの形成が可能なCrN、TiAlN上に、より低い成膜温度で γ 相等の混入のない α 型主体アルミナ皮膜を形成することを、併せて目的とするものである。

発明の開示

本発明に係る α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法とは、基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するにあたり、結晶構造が α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うところに特徴を有するものである。

前記セラミックス粉末としては、酸化物セラミックスがよく、 α 型結晶構造主体のアルミナと同じコランダム構造（ α 型結晶構造）であるセラミックス粉末を用いるのがよく、好ましくは α 型結晶構造のアルミナ粉末で、平均粒子径が50 μ m以下のものを用いるのがよい。

前記基板としては、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これらの相互

固溶体、およびC、N、Bの中の1種以上の元素からなる化合物、よりなる群から選択される1種以上からなる皮膜が表面に形成されたものを用いることができ、その代表的なものとして、例えばTiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜が表面に形成されたものを用いることができる。

また前記基板表面の処理は、その処理工程として、前記セラミックス粉末（好ましくは前記アルミナ粉末）を用いて基板表面を研磨する工程、または前記セラミックス粉末（好ましくは前記アルミナ粉末）を分散させた液体中に基板を浸漬し超音波印加を行う工程を含むものが挙げられる。

前記アルミナ皮膜の形成は気相成長法で行うのがよく、該気相成長法として、CVD法、PE-CVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法および蒸着法よりなる群から選択されるいずれかを用いることができる。

本発明は、この様にして前記皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成するところに特徴を有する積層皮膜被覆部材の製造方法や、

(1) TiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜を基板上に形成する工程、

(2) 結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行う工程、および

(3) 該処理後の基板上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程

を順次実施することを特徴とする積層皮膜被覆部材の製造方法も規定するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

図 2 は、T i A l N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 5 0 ℃）である。

図 3 は、C r N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 5 0 ℃）である。

図 4 は、S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 5 0 ℃）である。

図 5 は、T i A l N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 6 は、C r N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 7 は、S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 8 は、アルミナ粉末で研磨処理した S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 5 0 ℃）である。

図 9 は、アルミナ粉末を分散させたエタノール中で超音波処理した S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 5 0 ℃）である。

図 1 0 は、アルミナ粉末で研磨処理した S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 1 は、アルミナ粉末を分散させたエタノール中で超音波処理した S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 2 は、ダイヤモンド粉末で研磨処理した S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 3 は、ダイヤモンド粉末を分散させたエタノール中で超音波処理した S i ウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 4 は、アルミナ粉末で研磨処理した T i A l N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 5 は、アルミナ粉末を分散させたエタノール中で超音波処理した T i A l N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 6 は、ダイヤモンド粉末で研磨処理した T i A l N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

図 1 7 は、ダイヤモンド粉末を分散させたエタノール中で超音波処理した T i A l N 皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜 X 線回折結果（成膜温度 7 0 0 ℃）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、前述した様な状況の下で、基板の種類に関係なく α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を、約 8 0 0 ℃以下の比較的低温域で該基板上に形成するための方法について様々な角度から検討を行った。その結果、基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）上にアルミナ皮膜を成膜するにあたり、特に、 α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造が、結晶構造の主体となっているセラミックス粉末を用いて基板表面の処理（以下、単に「前処理」ということがある）を行えばよいことを見出した。

この様な知見は、様々な実験を行って得たものであり、そのメカニズムについて完全に解明できた訳ではないが、実験で確認した事実に基づき次のような機構によるものと考えられる。

発明者らの実験結果から、アルミナ皮膜の結晶層の生成には、下地である基板表面の特性が非常に重要な役割を果していると考えられる。

具体的に、基板表面が例えば A I P 法で形成された T i A l N 皮膜や C r N 皮膜を酸化処理したものである場合、該基板上に形成さ

れるアルミナは α 型結晶構造となり易い。これは、前記酸化処理により、TiAlN皮膜の最表面にはアルミニウム酸化物が形成され、またCrN皮膜の最表面には α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造の Cr_2O_3 が形成され、これらの存在により、成膜初期における α 型のアルミナ結晶核生成に好適な状態が形成されているためと考えられる。

これに対し、上述の通りSiウエハを基板に用いた場合には、上記TiAlN皮膜やCrN皮膜の場合と同条件で成膜を行っても、 α 型結晶構造のアルミナは全く析出しない。その理由として、Siウエハを酸化処理することでSiウエハ表面上に薄く緻密な SiO_2 膜が形成されるが、該 SiO_2 膜は、アルミナの α 型結晶核が生成しにくい状態であるためと考えられる。

ところが、同じく基板としてSiウエハを用いた場合でも、アルミナ皮膜形成前に、 α 型結晶構造のアルミナ粉末を用いて、研磨または該粉末を分散させた液体中にSiウエハ基板を浸漬して超音波印加を行った場合には、 α 型主体アルミナ皮膜が700℃及び750℃の成膜温度で形成された。

一方、基板として同じくSiウエハを用い、上記アルミナ粉末と同じ硬質粉末であるダイヤモンドペースト（ダイヤモンド粉末）をアルミナ粉末の代わりに用いて処理を行った場合には、 α 型主体アルミナ皮膜が形成されなかった。また、ジルコニア粉末またはシリカ（ SiO_2 ）粉末をアルミナ粉末の代わりに用いて同様の処理（超音波処理）を行った場合も、 α 型結晶構造のアルミナは若干であり γ 型結晶構造が主体のアルミナ膜となった。

この様に、 α 型結晶構造のアルミナ粉末で前処理を行った場合にのみ、Siウエハ上に α 型主体アルミナ皮膜が形成できたことから、該前処理によって、アルミナ粉末の α 型結晶構造を反映した形状の微細な傷や凹みがSiウエハ上に形成されたか、あるいは α 型結晶構造のアルミナ粉末が基板表面に極微量残存し、これら傷や凹みま

たは極微量のアルミナ粉末が、アルミナ成膜時に α 型のアルミナ結晶核生成の起点になったものと考えられる。

別の実験として、S i ウエハのかわりに、表面がC r N, T i A l Nなどの硬質皮膜で被覆された基板を用い、上記と同様に基板温度700℃で該硬質皮膜上に成膜を行う実験を行った。その結果、上記前処理を行わない場合には、C r N上に、 α アルミナが主体であり γ 相がわずかに含まれる皮膜が形成され、T i A l N上には、 α アルミナと γ アルミナの混合皮膜が形成された。これに対し、上記硬質皮膜の表面を前記アルミナ粉末で前処理した場合には、C r N、T i A l Nのいずれの上にも α 型主体アルミナ皮膜を形成することができた。

一方、ダイヤモンド、ジルコニア、またはシリカの粉末を上記アルミナ粉末の代わりに用いて前処理を行った場合には、上記アルミナ粉末を使用したときに観察された様な α 結晶化促進の効果は得られなかった。この様な現象は、上記S i ウエハを基板として実験を行った場合と同じ理由により生じたものと考えられる。

以上の考察から、本発明者らは、基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）にアルミナ皮膜を形成するにあたり、 α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造が、結晶構造の主体となっているセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うのが有効であるとの知見を得た。

前記基板表面の処理法としては、前記実験のようにアルミナ粉末等のセラミックス粉末を用いて基板表面を研磨したり、該粉末を分散させた液体中に基板を浸漬して超音波印加を行う他、これらに類似の処理方法を採用することができ、例えば、ショットブラスト、湿式ホーニング、パレル研磨等が適用可能である。

前記処理に使用する前記セラミックス粉末としては、金属酸化物、金属窒化物、金属ホウ化物、金属炭化物、金属炭窒化物等が挙げられ、具体的に α 型結晶構造のアルミナの他、 α 結晶構造のアルミナ

と同じ結晶構造となる前記セラミックス粉末として Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 等を用いることができる。尚、最表面に形成させるアルミナ皮膜と同じ α 型結晶構造のアルミナ粉末を用いるのがよい。

前記アルミナ粉末のサイズは、緻密なアルミナ皮膜を形成するという観点からより小さいものを用いるのが好ましく、平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のもの、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのがよい。

本発明で用いる基板としては、Siウエハ、超硬合金、高速度鋼、ガラス、cBN（立方晶窒化ほう素）焼結体等をそのまま使用する他、これらに皮膜を形成したものを用いることができる。前記皮膜として、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これらの相互固溶体、およびC、N、Bの中の1種以上の元素からなる化合物（例えばダイヤモンド、DLC、窒化炭素、cBN等の窒化ほう素、 B_4C 等の炭化ほう素）、よりなる群から選択される1種以上からなる皮膜を上記基板表面に形成することができ、その代表例として、例えば、TiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜が挙げられる。

またアルミナ皮膜を形成するにあたり、本発明で規定する前処理の後に基板の酸化処理を行えば、 α 型主体アルミナ皮膜が形成されやすくなるので望ましい。この場合、酸化処理をアルミナ皮膜の成膜装置中で行い、該酸化処理時の基板温度を一定に保ったまま引き続きアルミナ皮膜を形成すれば、基板や皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

酸化処理の方法としては、酸化性ガスの雰囲気中で基板温度を高めて行う熱酸化法が好ましい方法の一つとして挙げられる。また、別の方法として酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用してもよい。

形成するアルミナ皮膜の膜厚は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を持続させるには、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上確保することが有効だからであり、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。しかしアルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は $20 \mu\text{m}$ 以下とするのがよく、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。

本発明では、アルミナ皮膜の形成方法は特に限定されず、CVD法、PE-CVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等の気相成長法を用いればよいが、その中でも、低温域で成膜することのできるPVD法としてスパッタリング法を採用することが好ましく、特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

該アルミナ成膜時の基板温度は特に規定しないが、上述の通り酸化处理工程に引き続きアルミナ皮膜を形成する場合には、約 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度域で行うのが好ましい。

本発明は、皮膜の被覆された基板に限定することなく様々な基板に α 型主体アルミナ皮膜を形成することができるので、TiAlN等の硬質皮膜が形成された基板上に α 型主体アルミナ皮膜を形成して切削工具や摺動部材等の積層皮膜被覆部材とする他、Siウエハ基板上に α 型主体アルミナ皮膜を形成してサファイア（単結晶アルミナ）基板の代替品として使用したり、石英ガラス上に α 型主体アルミナ皮膜を形成して耐プラズマ性に優れた部材としたり、あるいは、耐熱合金上に高耐熱の絶縁性皮膜として α 型主体アルミナ膜を形成したり、超硬合金、cBN焼結体や高速度鋼基板の上に直接 α 型主体アルミナ皮膜を形成して切削工具等として用いるなど幅広い用途に適用可能である。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

<実施例 1>

S i ウエハ（サイズ：約 20 mm×20 mm）を基板として用い、下記（A）～（C）の 3 通りの各条件で前処理した後に洗浄を行って表面を清浄にしたものを用意し、該基板を酸化処理した後にアルミナ皮膜の形成を行った。尚、下記アルミナ粉末として、平均粒子径が 1 μ m、組成が Al_2O_3 ：99.7 質量%のものをを用いた。また前記アルミナ粉末は、 α 型結晶構造主体のアルミナであることを X 線回折で別途確認した。

（A）前処理なし

（B）アルミナ粉末を塗布したバフ布で表面を研磨する

（C）アルミナ粉末をエタノール中に 0.25 g/mL の割合で分散させ、該液体中に基板を浸漬させて 6 分間超音波印加する

基板の酸化処理およびアルミナ皮膜の形成は、前記図 1 に示す真空成膜装置（神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機）で行った。

上記基板の酸化処理は次の様にして行った。即ち、前記処理を施したのち通常の洗浄工程を経た基板 2 を、装置 1 内の回転テーブル 3 上の遊星回転治具 4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置中央部に設置したヒーター 5 と装置内部の側面 2 箇所に設置したヒーター 5 で試料を 750℃となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に、酸素ガスを流量 300 sccm、圧力 0.75 Pa となるよう導入し、20 分間加熱保持して酸化を行った。

尚、上記酸化処理および後述するアルミナ成膜は、前記図 1 における回転テーブル 3 を回転（公転）させるとともに、その上に設置

した遊星回転治具 4（基板保持用パイプ）を回転（自転）させながら行った。

アルミナ皮膜の形成は次の様にして行った。即ち、アルゴンと酸素雰囲気中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図 1 における 2 台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 にそれぞれ約 2.5 kW のパルス DC 電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して約 2 μ m のアルミナ皮膜を前記酸化物含有層上に形成した。尚、アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン-酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。

この様にして形成された皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析し、最表面に形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。その結果を、図 4、図 8 および図 9 に示す。

図 4 は上記（a）の条件、即ち本発明で規定する前処理を行わなかった結果を示しているが、この図 4 から、 γ 型結晶構造のアルミナしか形成していないことがわかる。これに対し、図 8 は上記（b）の条件（アルミナ粉末で研磨）で前処理を行った結果を示しており、図 9 は上記（c）の条件（アルミナ粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理）で前処理を行った結果であるが、これら図 8 および図 9 から、形成されたアルミナ皮膜は α 型結晶構造を主体とするものであることがわかる。

以上の結果から、アルミナ皮膜を形成するにあたり、本発明で規定の条件で前処理を施せば、従来法では α 型主体アルミナ皮膜の形成されにくい Si ウエハ等の基板上にも、 α 型主体アルミナ皮膜を形成できることを確認した。

<実施例 2>

基板として、以下（i）（ii）の 2 つを用意した。

（i）Si ウエハ

（ii）超硬合金製の基板（12.7 mm × 12.7 mm × 5 mm）

m) を、鏡面研磨 ($R_a = 0.02 \mu\text{m}$ 程度) → アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄 → 乾燥 → AIP 法で膜厚約 $2 \mu\text{m}$ の TiAlN 皮膜を形成したもの

そして、下記 (D) ~ (H) の 5 通りの各前処理を行った後に洗浄を行って表面を清浄にし、その後、基板の酸化処理およびアルミナ皮膜の形成を、基板温度を 700°C (前記実施例 1 より 50°C 低温) とすることを除き、前記実施例 1 と同じ条件で行った。尚、下記アルミナ粉末として前記実施例 1 と同様のものを用い、下記ダイヤモンド粉末 (ダイヤモンドペースト) として粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ のものを使用した。

(D) 前処理なし

(E) アルミナ粉末を塗布したバフ布で表面を研磨

(F) アルミナ粉末をエタノール中に分散させ、該液体中に基板を浸漬させて 6 分間超音波印加

(G) ダイヤモンド粉を塗布したバフ布で表面を研磨

(H) ダイヤモンド粉末をエタノール中に分散させ、該液体中に基板を浸漬させて 6 分間超音波印加

この様にして形成された皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析し、最表面皮膜として形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。

まず、基板として (i) Si ウエハを用い、上記 D ~ H の条件で前処理を行った結果を図 7 および図 10 ~ 13 に示す。図 7 は上記 (D) の条件、即ち本発明で規定する条件で処理を行わなかった結果を示しているが、この図 7 から、アルミナ皮膜として γ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。

これに対し、図 10 は上記 (E) の条件 (アルミナ粉末で研磨) で前処理を行った結果を示しており、図 11 は上記 (F) の条件 (アルミナ粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理) で前処理を行った結果であるが、図 10 および図 11 には、小さな γ アルミナピークが見られるが、 α アルミナピークが主体となっており α 型

主体アルミナ膜が形成されていることがわかる。

これらの結果から、本発明で規定するセラミックス粉末（アルミナ粉末）で前処理を行えば、700℃と前記実施例1より低温域で成膜しても、 α 型主体アルミナ皮膜を形成できることがわかる。

尚、比較例として、上記（G）の条件（ダイヤモンド粉末で研磨）で前処理した結果を図12に示し、上記（H）の条件（ダイヤモンド粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理）で前処理した結果を図13に示す。

図12では、小さな α アルミナピークが見られるが、ほとんどが γ アルミナピークであり、図13では、アルミナを示すピークのすべてが γ アルミナピークであることから、両者とも γ アルミナ主体の皮膜が形成されていることが分かる。

そして、図10（アルミナ粉末で研磨）と図12（ダイヤモンド粉末で研磨）、また図11（アルミナ粉末を用いて超音波処理）と図13（ダイヤモンド粉末を用いて超音波処理）の比較から、前処理に使用する硬質粉末として本発明で規定するアルミナ粉末を用いるのがよいことがわかる。

次に、基板として上記基板(ii)（超硬合金上にTiAlN皮膜を形成させたもの）を用い、上記D～Hの条件で前処理を行ったときの結果を、図5および図14～17に示す。

図5は上記（D）の条件（前処理なし）で行った結果を示しているが、この図5では α アルミナピークに対して γ アルミナピークが比較的大きく、 α 型結晶構造と γ 型結晶構造が混合していると考えられる。

これに対し、図14は上記（E）の条件（アルミナ粉末で研磨）で前処理を行った結果であり、図15は上記（F）の条件（アルミナ粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理）で前処理を行った結果であるが、図14および図15では、 γ アルミナピークが非常に小さく、 α 型主体アルミナ皮膜が良好に形成されていることがわ

かる。

尚、比較例として、上記（G）の条件（ダイヤモンド粉末で研磨）で前処理した結果を図 1 6 に示し、上記（H）の条件（ダイヤモンド粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理）で前処理した結果を図 1 7 に示す。

この図 1 6 および図 1 7 では、 α アルミナピークが小さく、アルミナ皮膜は α 型結晶構造と γ 型結晶構造の混合したものとなっており、前処理を行わない（D）場合とほとんど同じ結果になっていると思われる。

そして、図 1 4（アルミナ粉末で研磨）と図 1 6（ダイヤモンド粉末で研磨）、また図 1 5（アルミナ粉末を用いて超音波処理）と図 1 7（ダイヤモンド粉末を用いて超音波処理）の比較から、TiAlN 膜上にアルミナ皮膜を形成する場合にも、前処理には、硬質粉末として本発明で規定するアルミナ粉末を用いるのが有効であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、表面に TiAlN や CrN 等の皮膜が形成されている基板に限らず、これまで約 800℃ 以下では γ 型結晶構造のアルミナしか形成されなかった Siウエハ等の基板にも、 α 型主体アルミナ皮膜を比較的低温で容易に形成することができ、基板の種類を考慮することなく α 型主体アルミナ皮膜を形成できる。

また、上記基板表面が TiAlN や CrN 等の皮膜であるものを用いた場合には、 γ 型結晶構造が α 型結晶構造に混じって生成し易い低温下においても、 α 型主体アルミナ皮膜を形成することができる。

請求の範囲

1. 基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するにあたり、結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うことを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。
2. 前記セラミックス粉末として、 α 型結晶構造のアルミナ粉末を用いる請求項1に記載の製造方法。
3. 前記アルミナ粉末として、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下のものを用いる請求項2に記載の製造方法。
4. 前記基板として、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これらの相互固溶体、およびC、N、Bの中の1種以上の元素からなる化合物、よりなる群から選択される1種以上からなる皮膜が表面に形成されたものを用いる請求項1に記載の製造方法。
5. 前記基板として、TiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜が表面に形成されたものを用いる請求項4に記載の製造方法。
6. 前記基板表面の処理は、前記セラミックス粉末を用いて基板表面を研磨する工程を含むものである請求項1に記載の製造方法。
7. 前記基板表面の処理は、前記セラミックス粉末を分散させた液体中に基板を浸漬し超音波印加を行う工程を含むものである請求項1に記載の製造方法。
8. 前記アルミナ皮膜の形成は、気相成長法で行う請求項1に記載の製造方法。
9. 前記気相成長法として、CVD法、PECVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法および蒸着法よりなる群から選

択されるいずれかを用いる請求項 8 に記載の製造方法。

10. 前記請求項 1 に記載の方法を採用して、前記皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することを特徴とする積層皮膜被覆部材の製造方法。

11. TiN、TiC、TiCN、TiAlN および TiAlCrN よりなる群から選択される 1 種以上を含む硬質皮膜を基板上に形成する工程、結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行う工程、および該処理後の基板上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を順次実施することを特徴とする積層皮膜被覆部材の製造方法。

図1

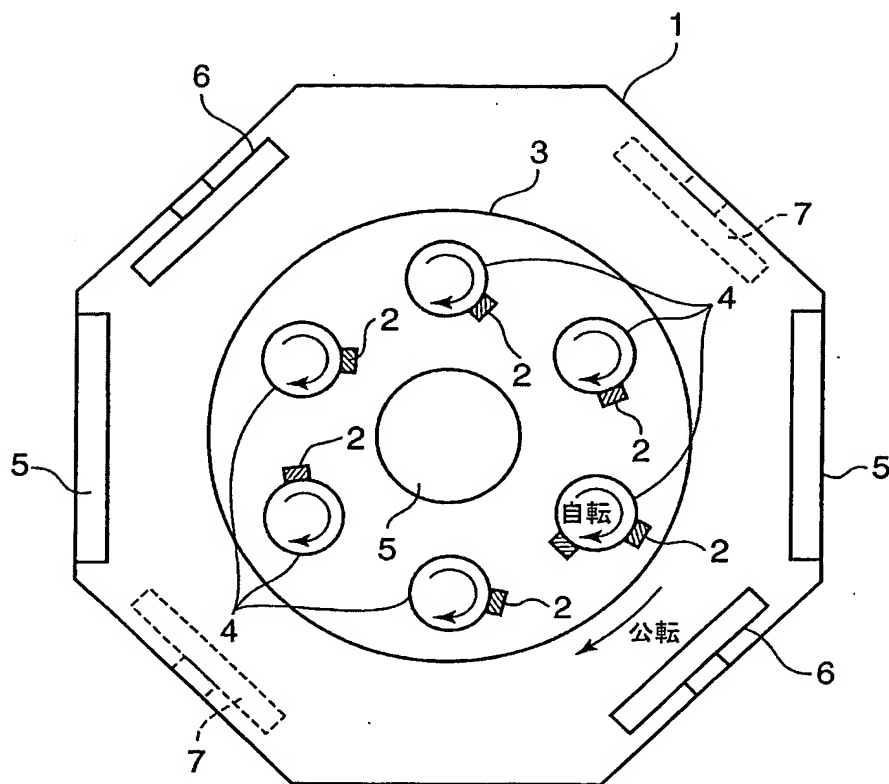


図2

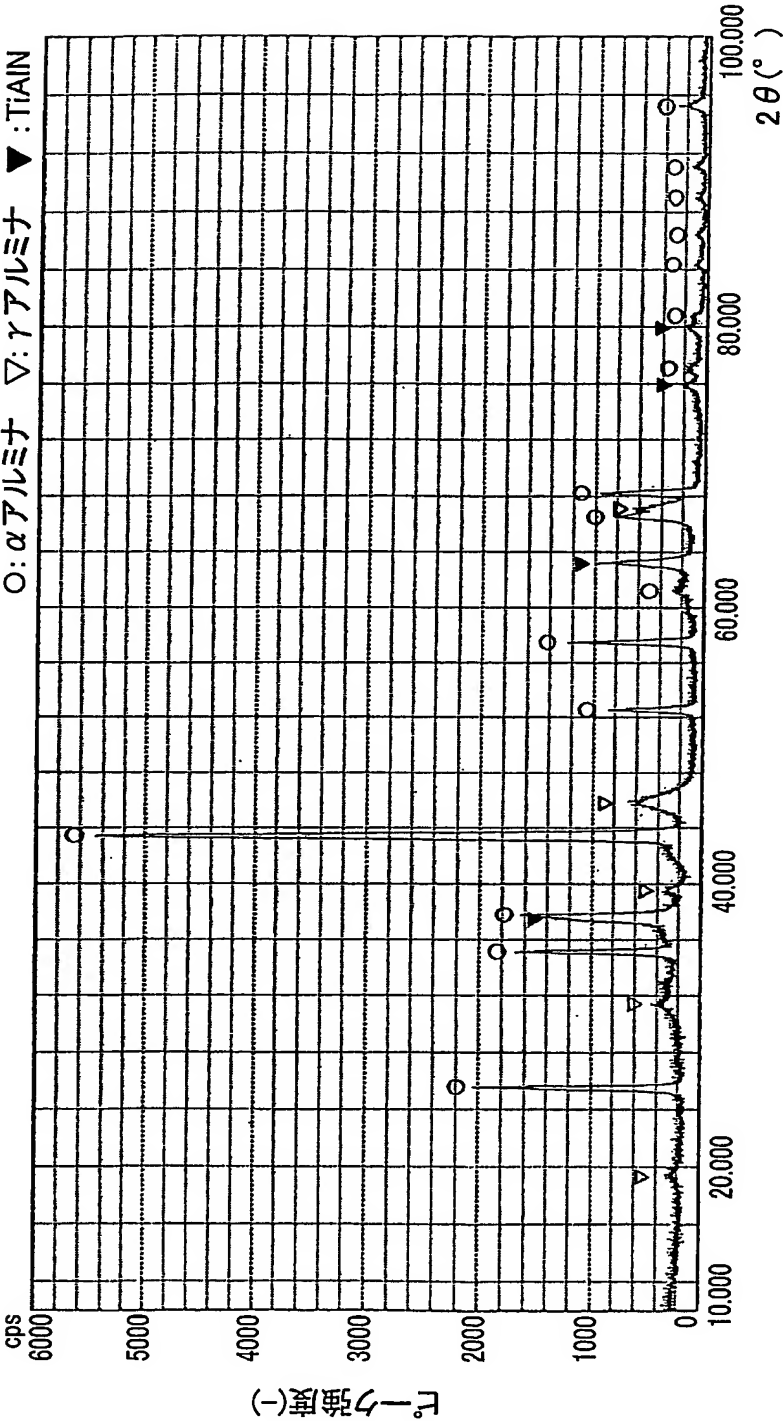


図3

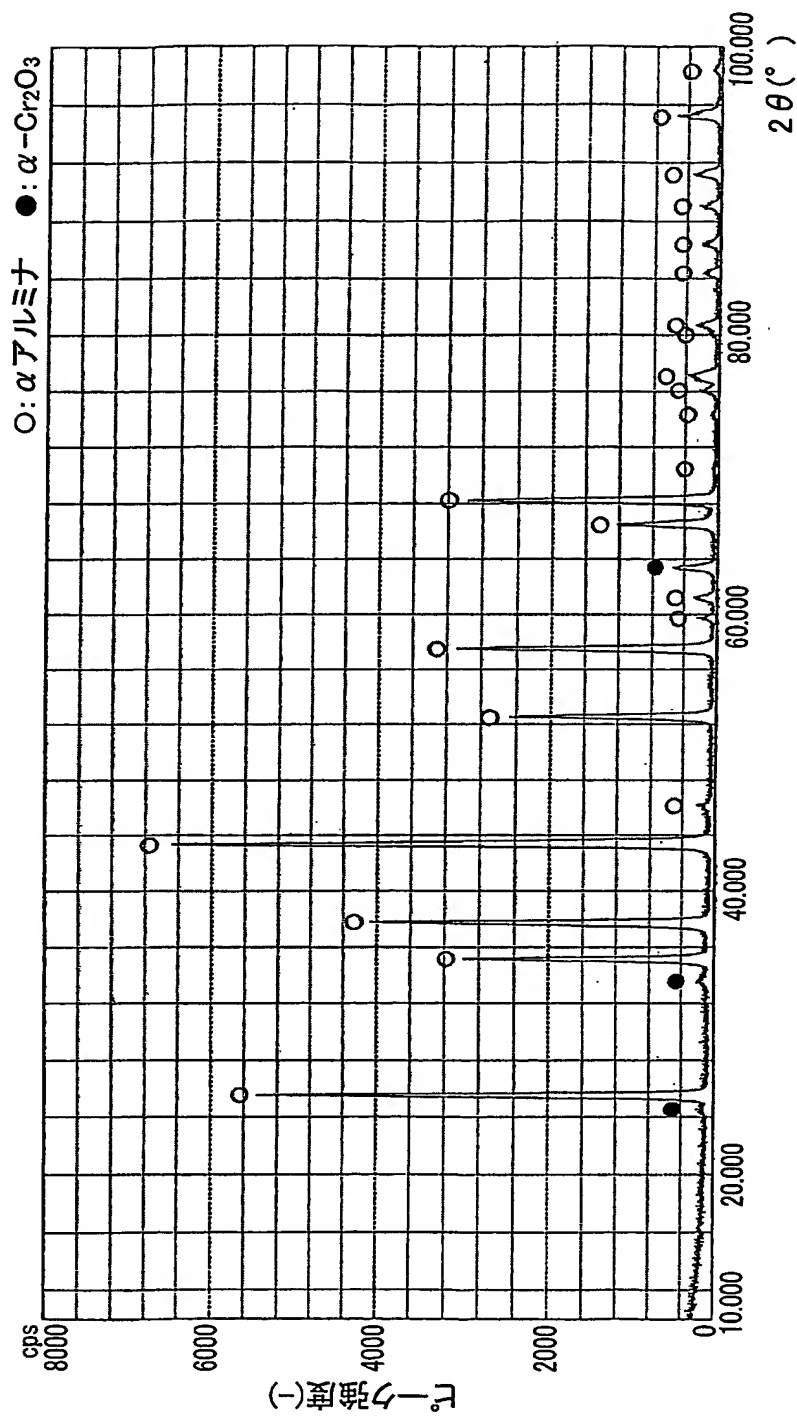


図4

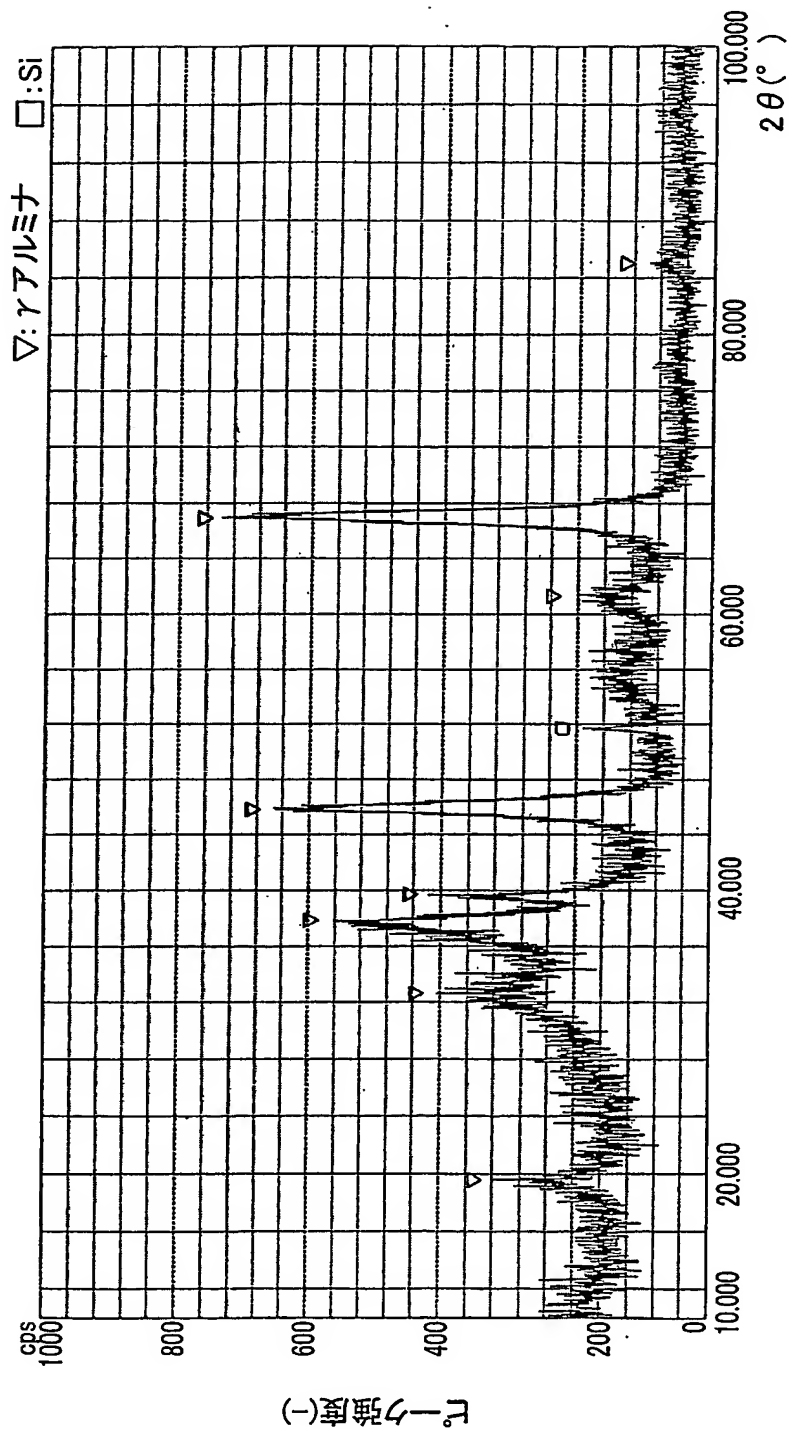


図5

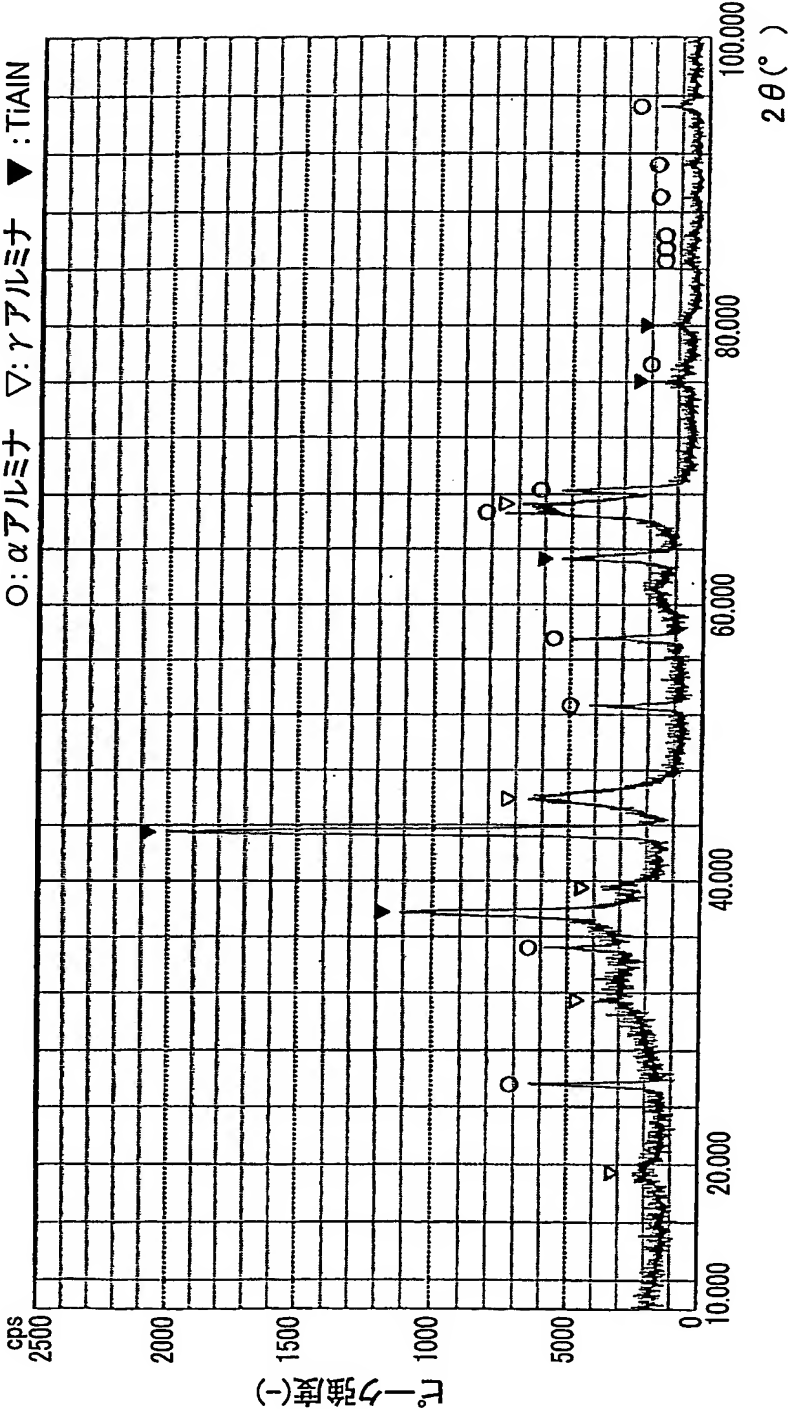


図6

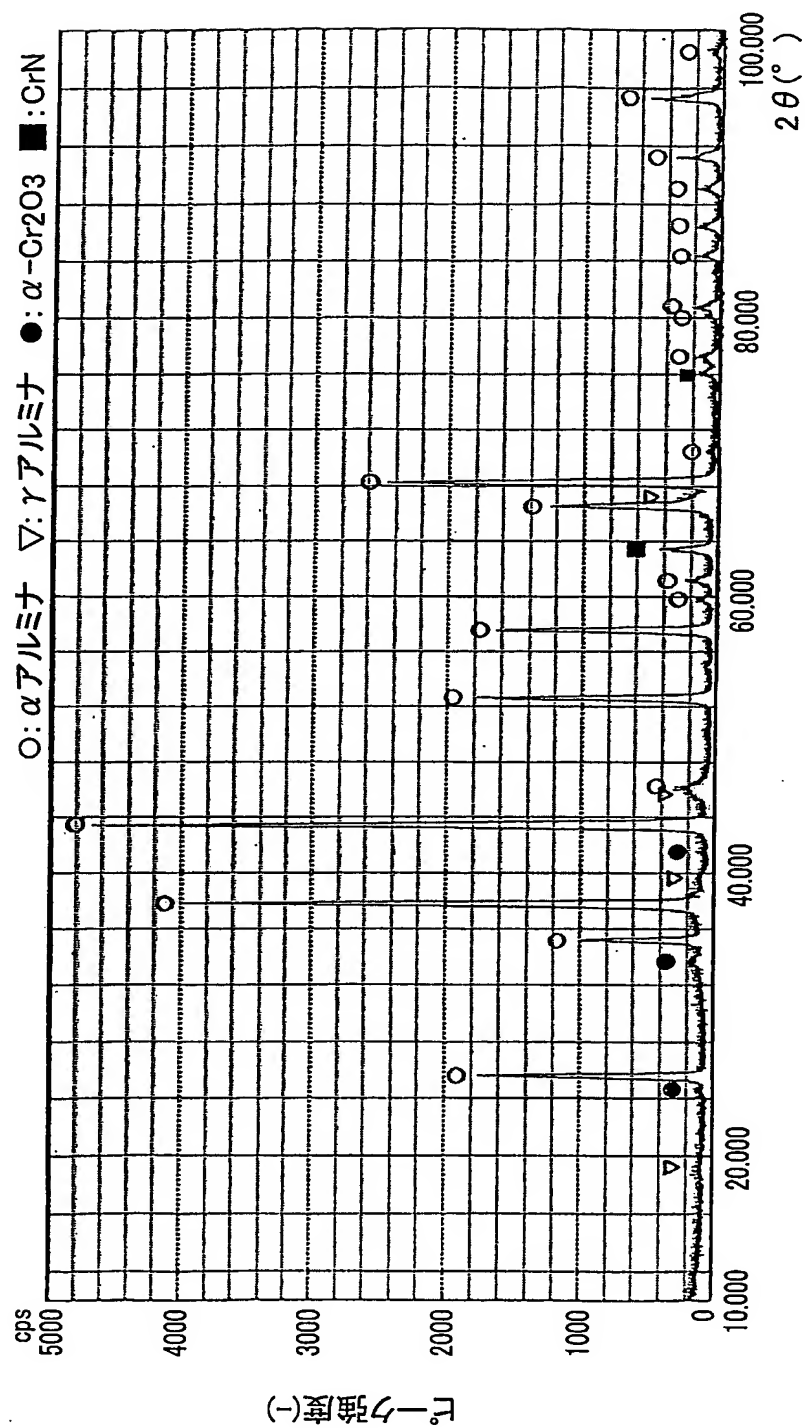


図7

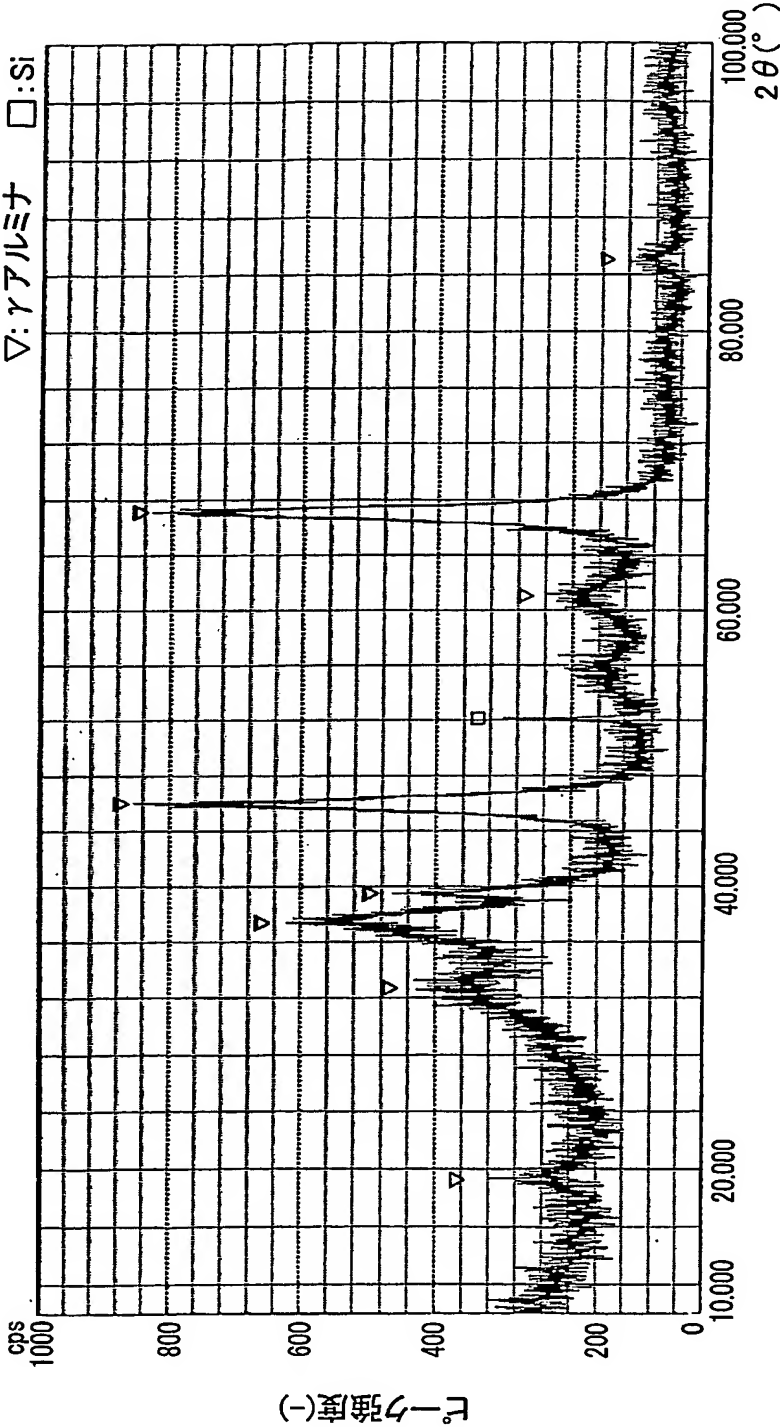


図8

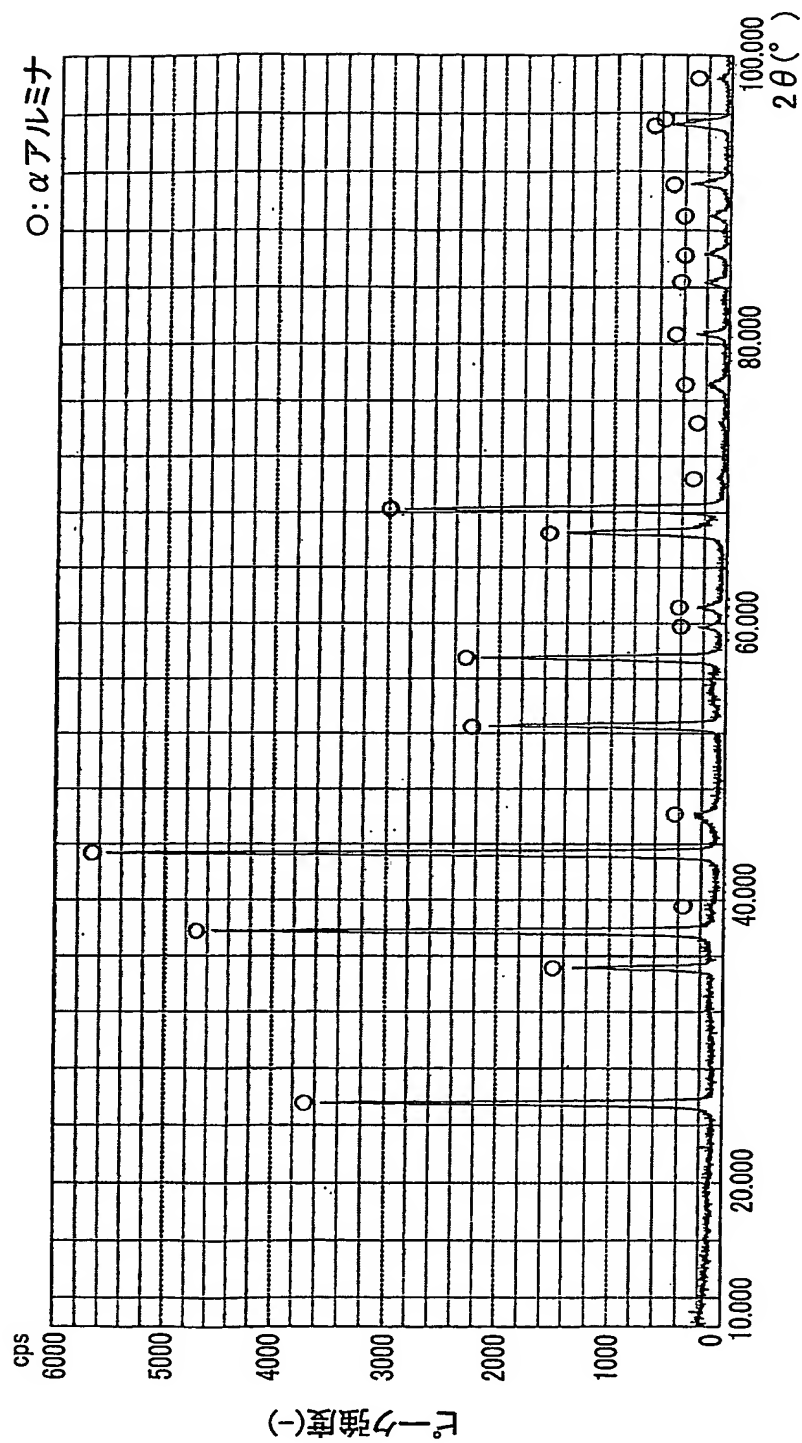


図9

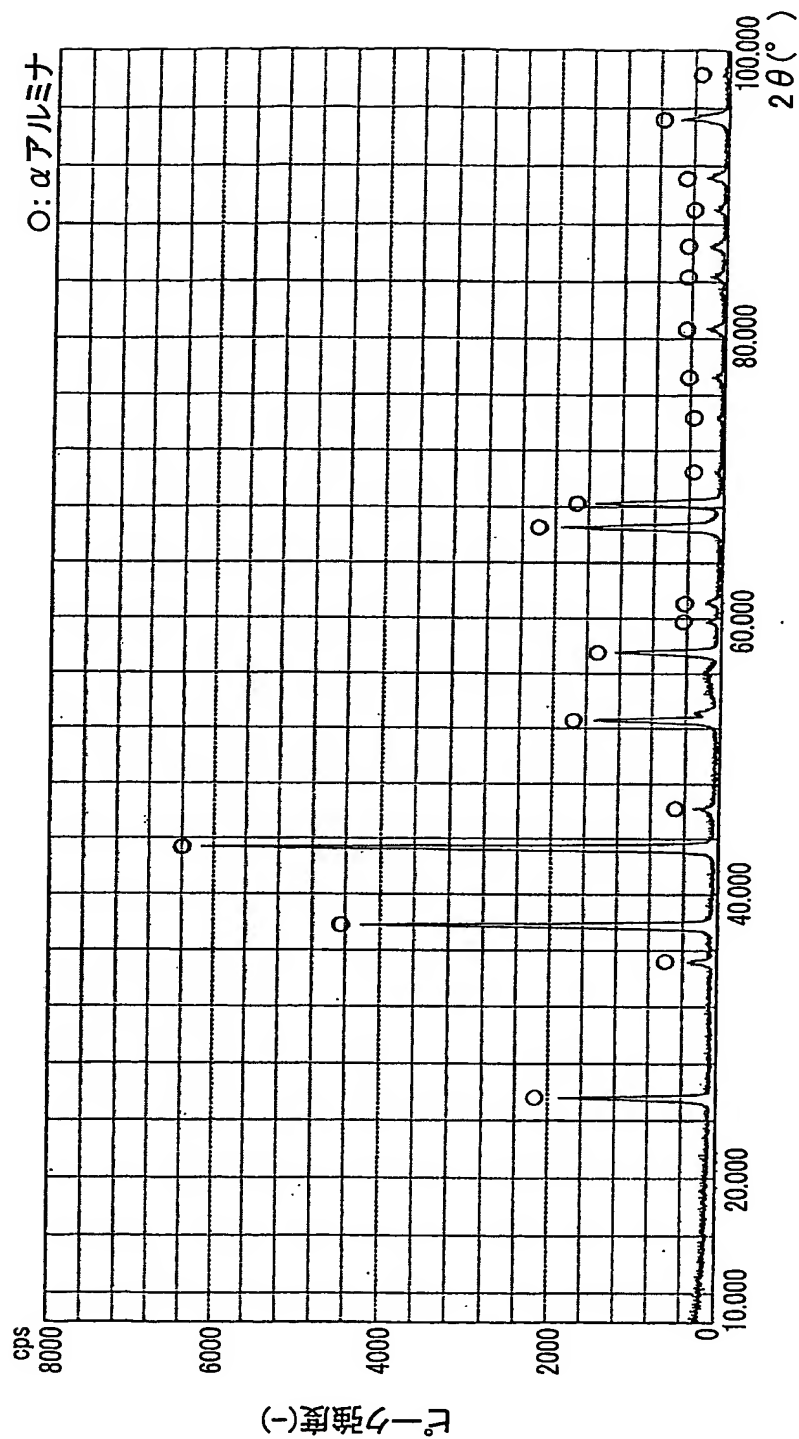


図10

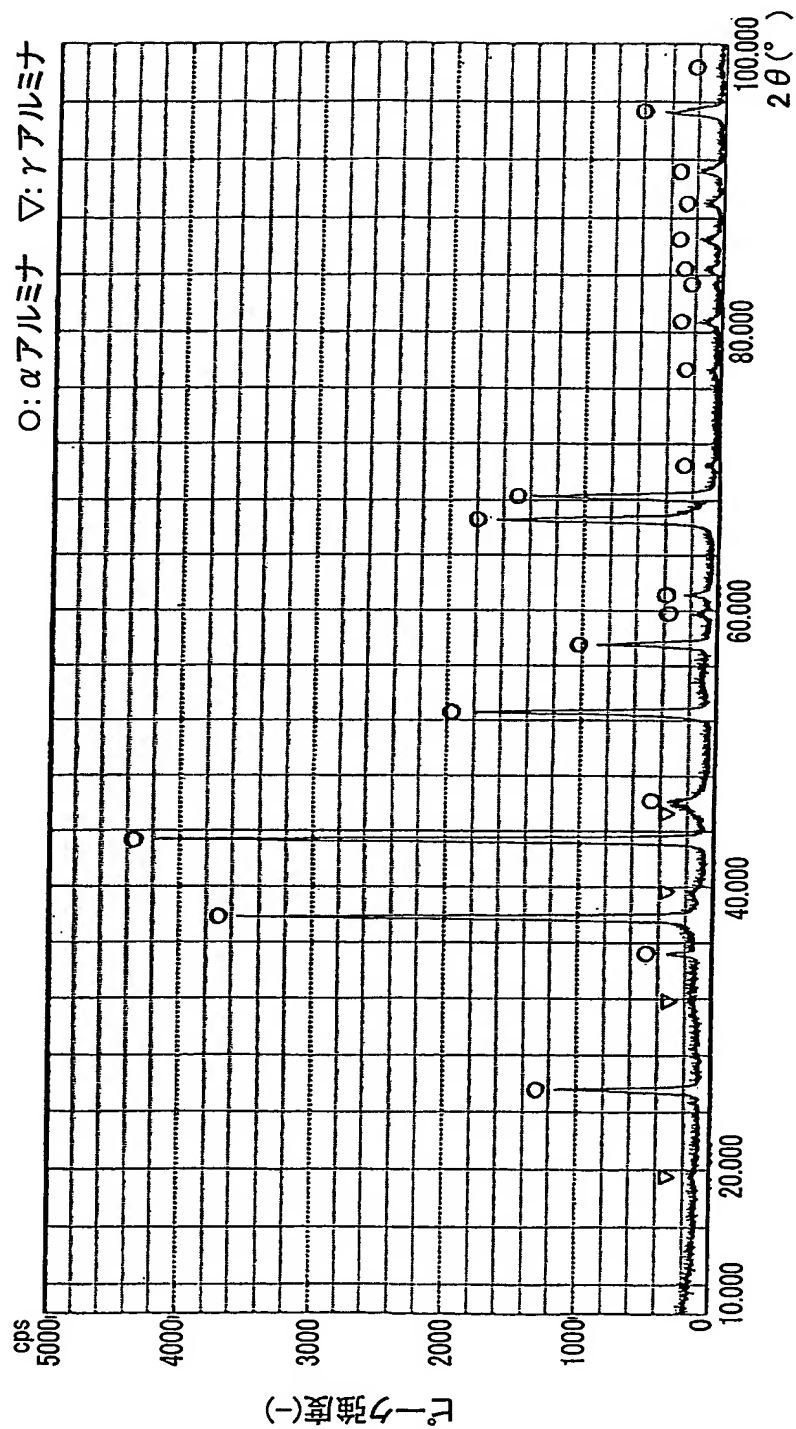


図11

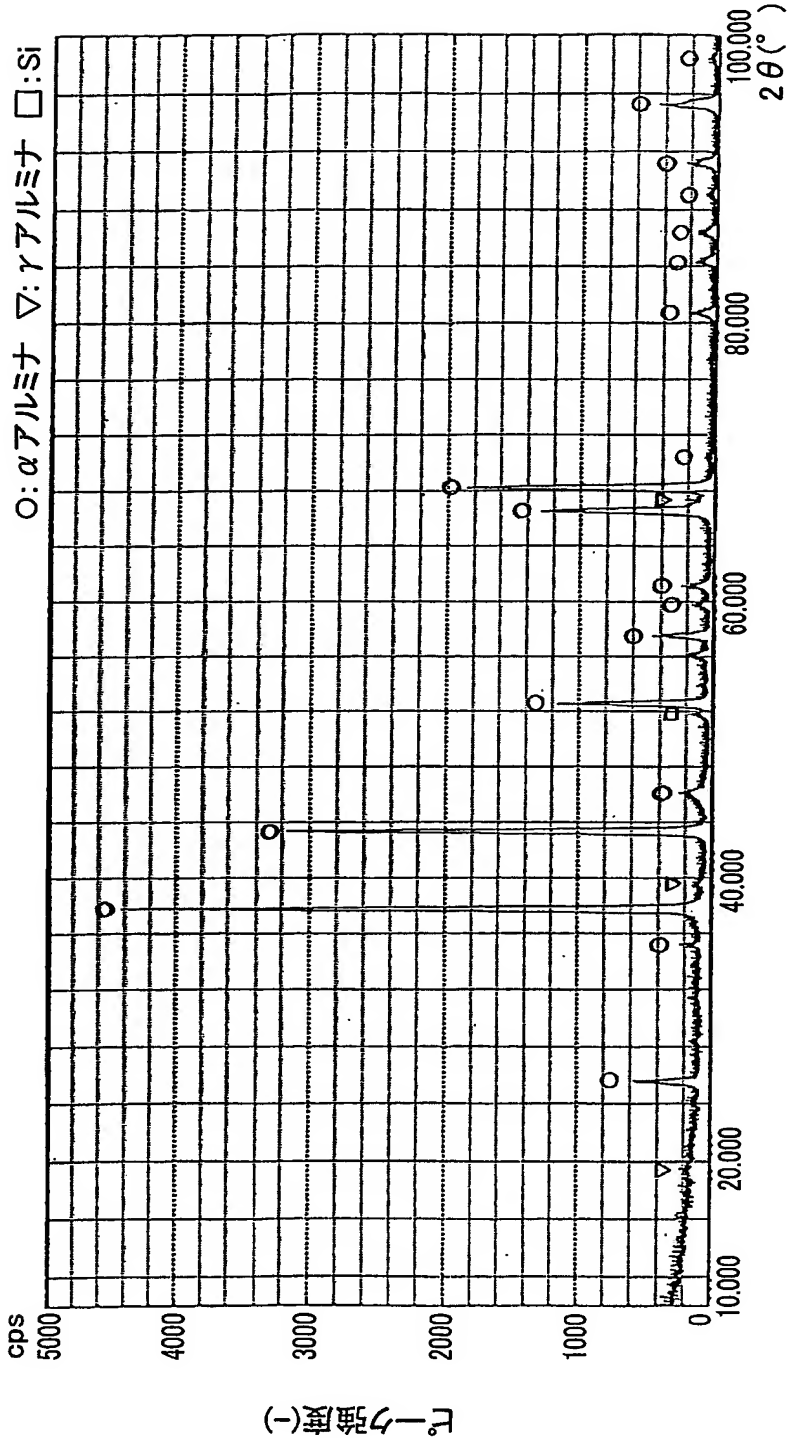


図12

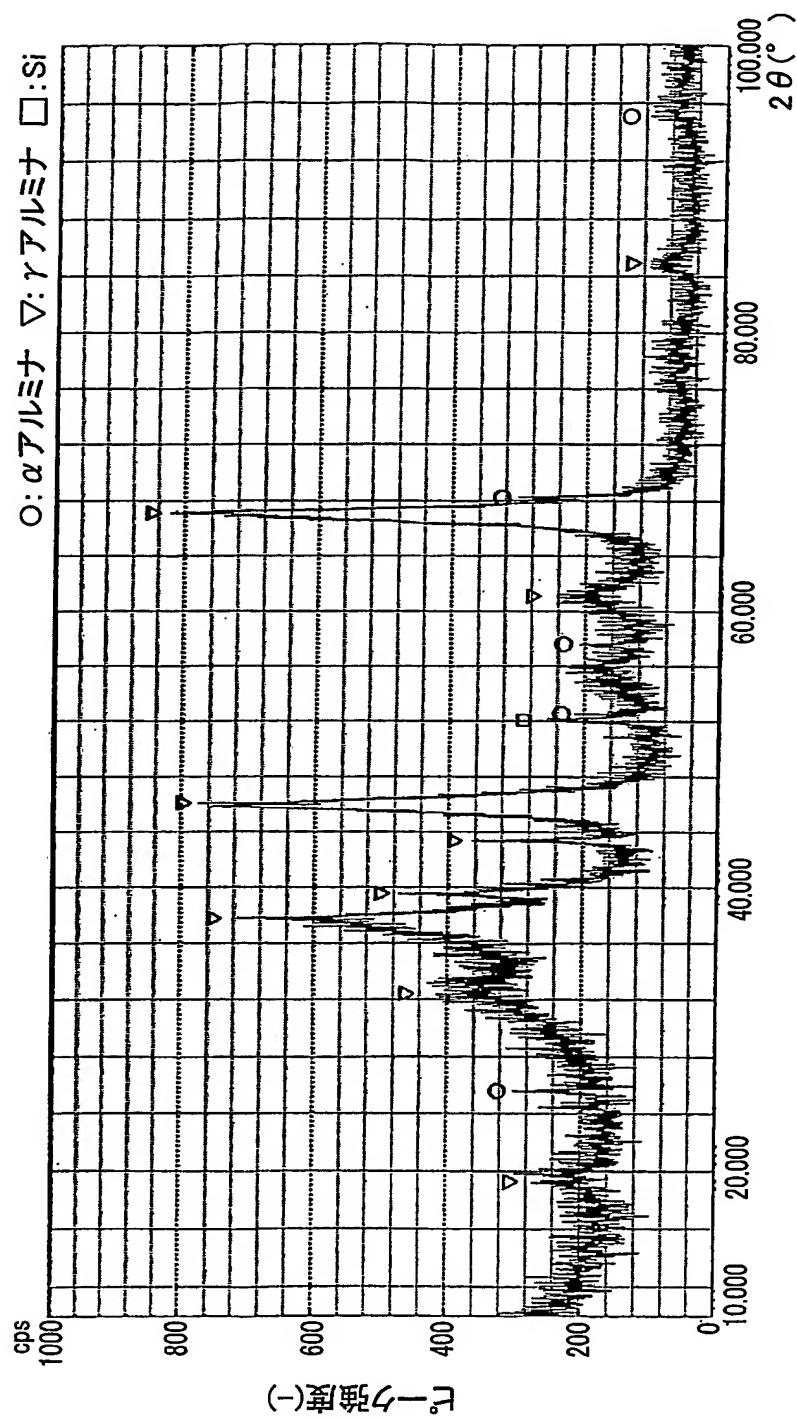


図13

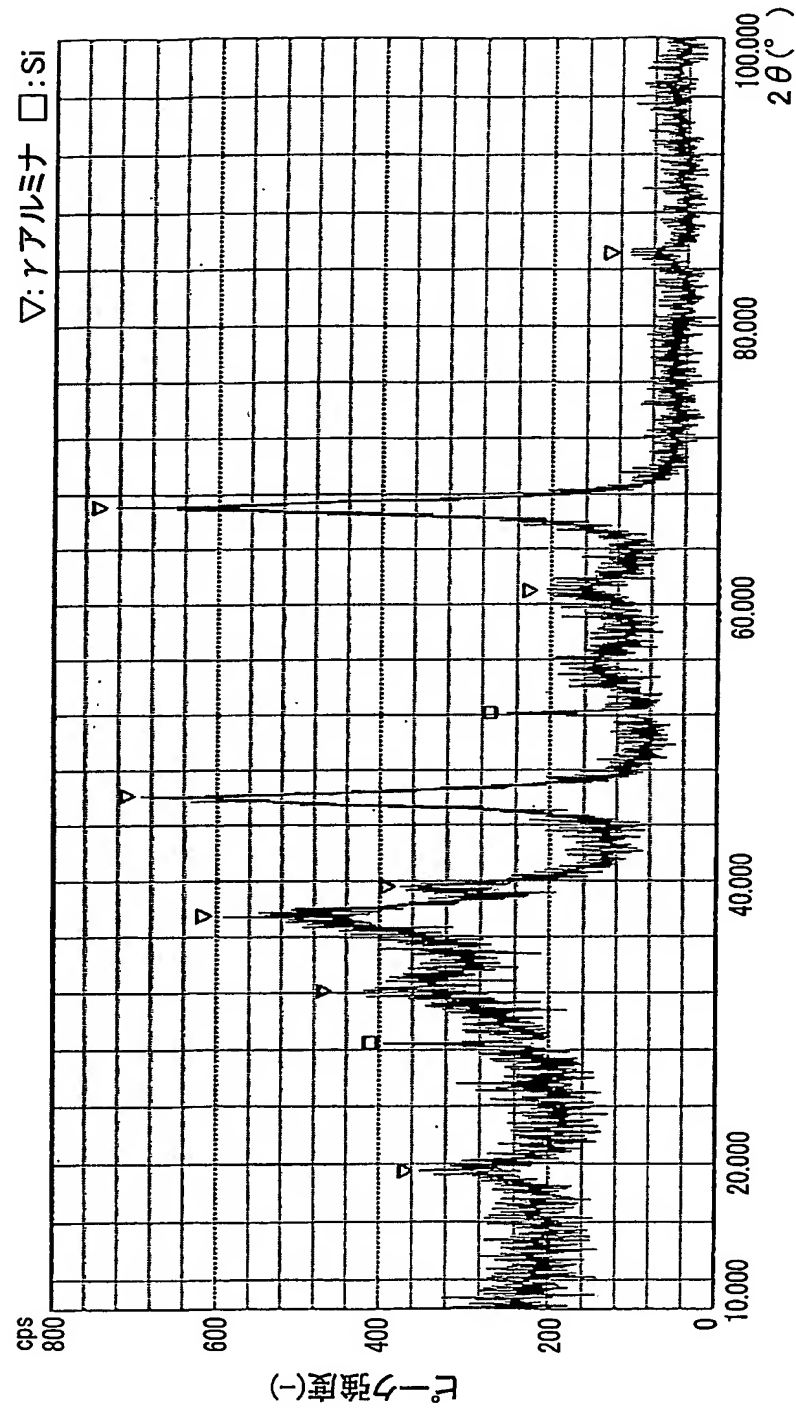


図14

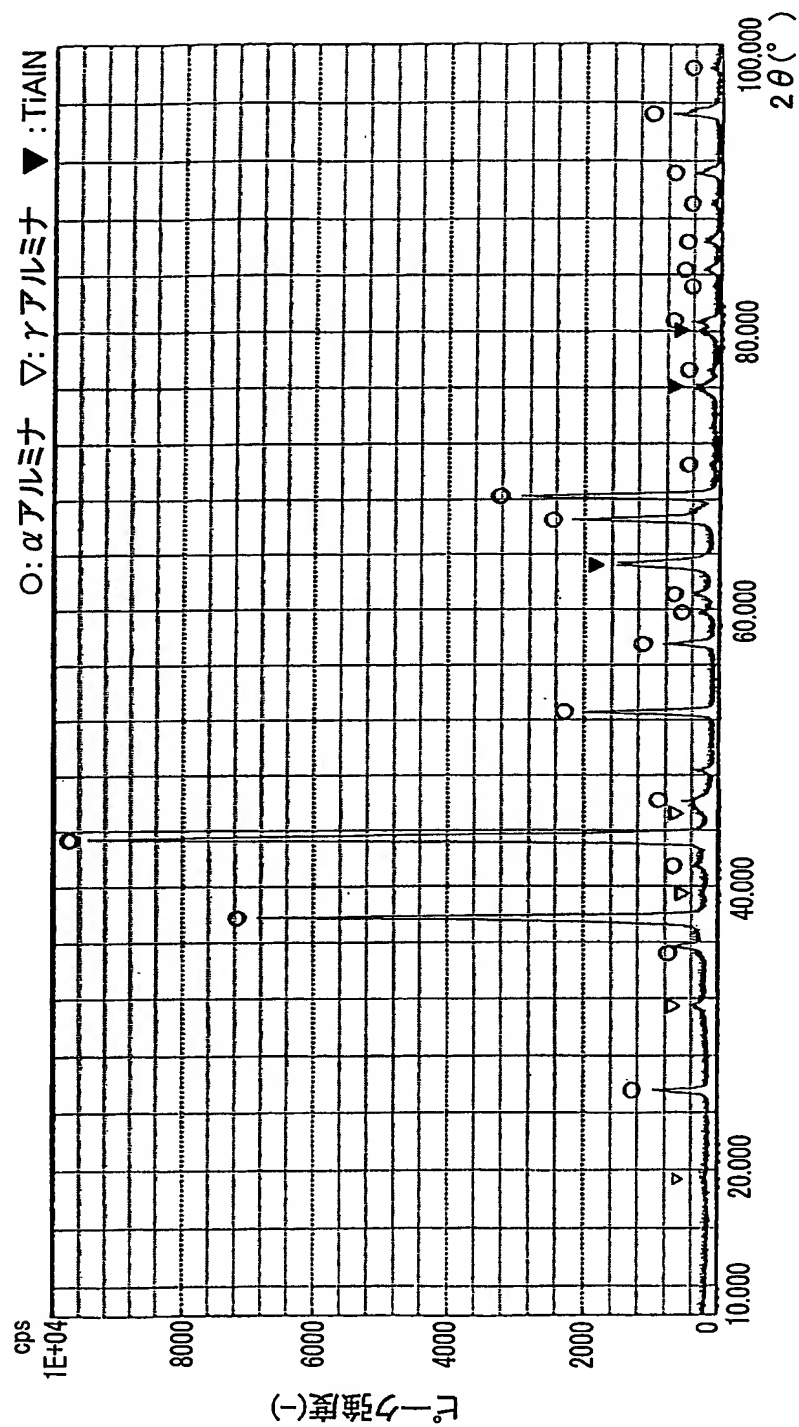


図15

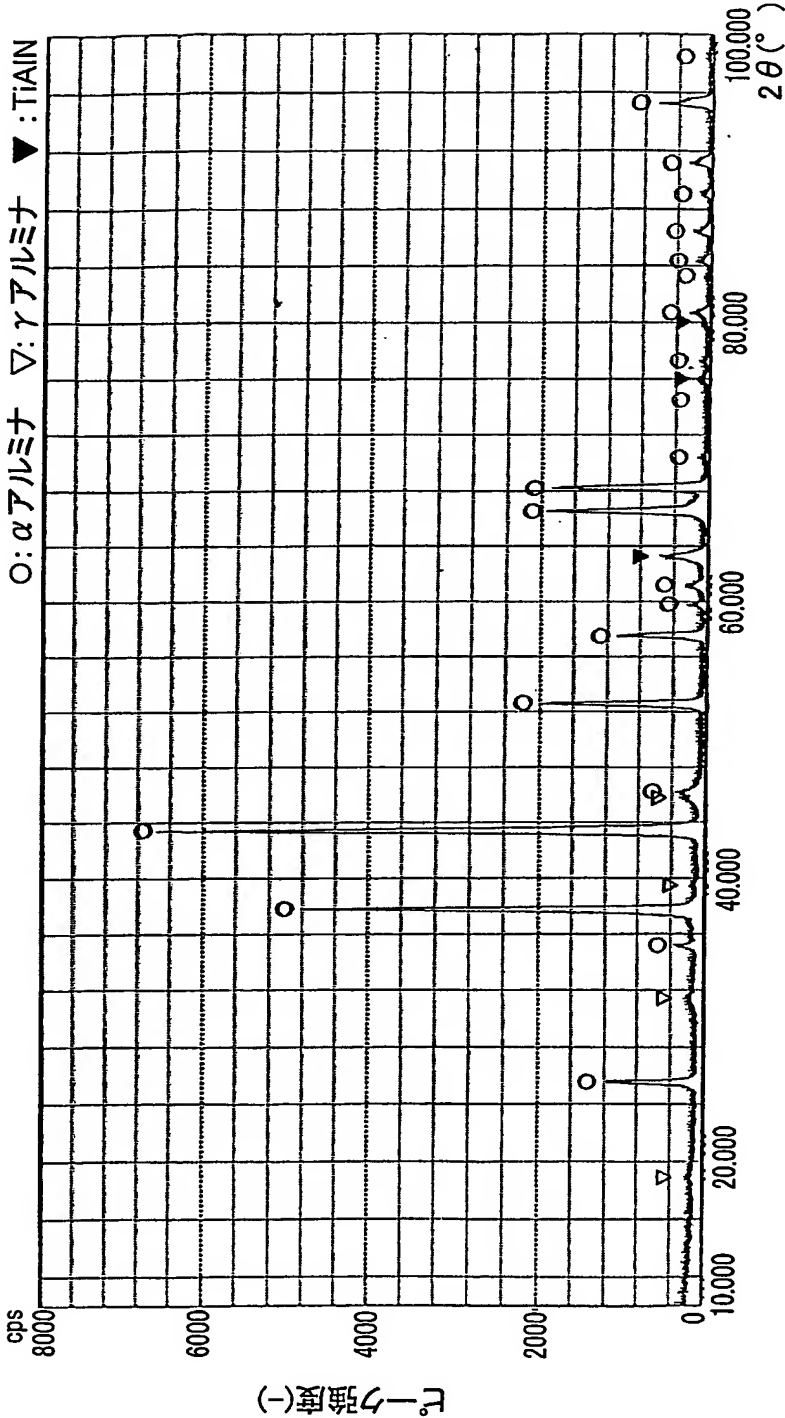


図16

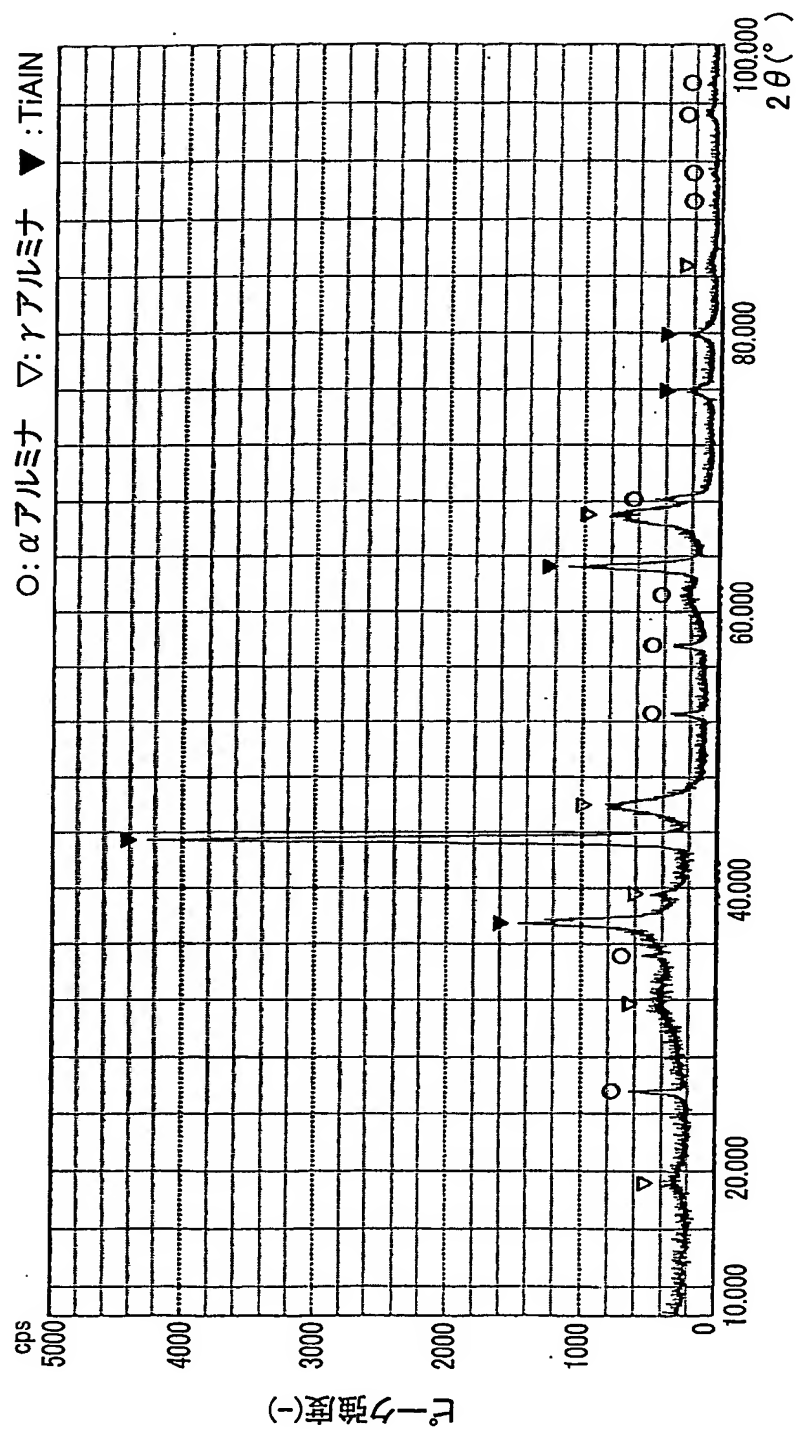
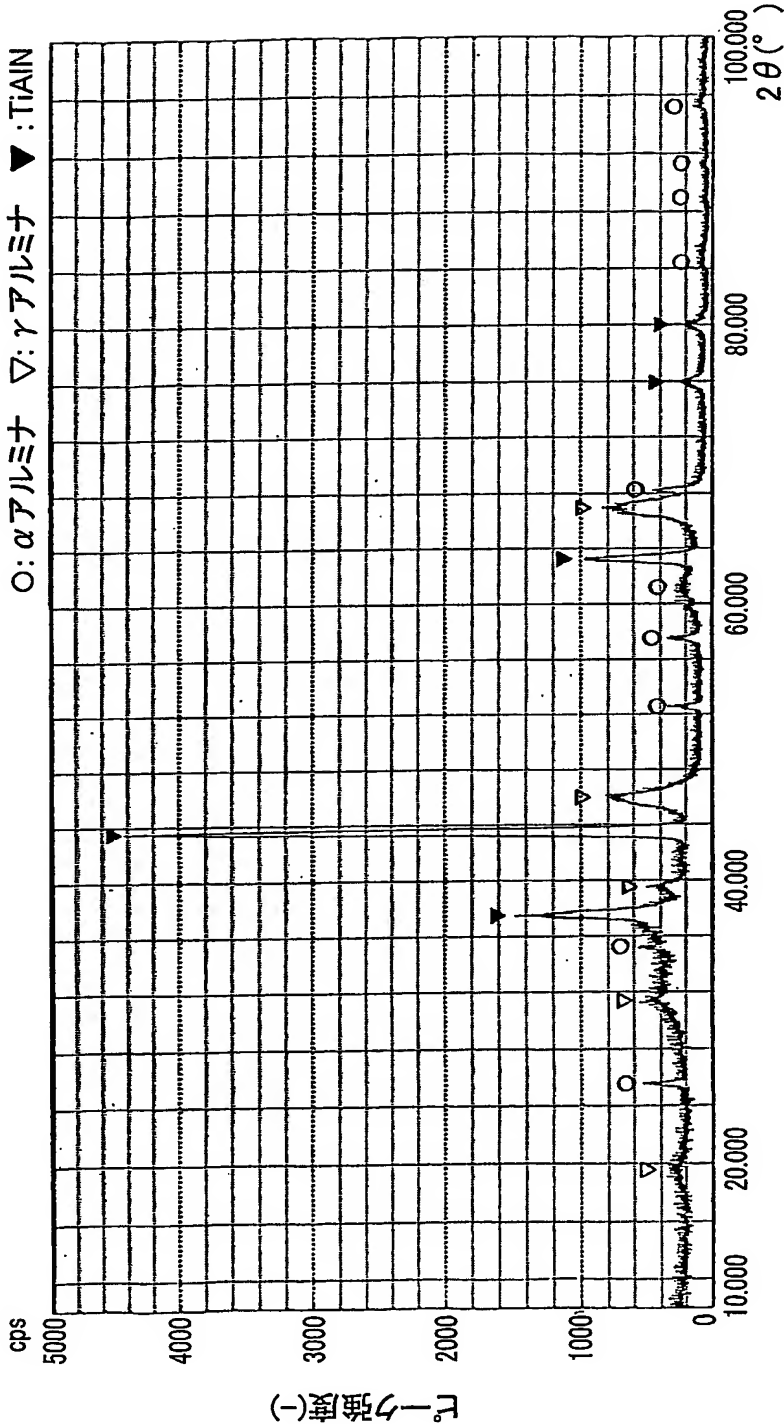


図17



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C14/02, C23C14/08, C23C16/02, C23C16/40, C23C28/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C14/00-14/58, C23C16/00-16/56, C23C28/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JSTPlus(JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-324278 A (ソシエテ・ナショナル・デテュード・エ・ドウ・コンストリュクシオン・ドウ・モートル・ダヴィアシオン, “エス. エヌ. ウ. セ. エム. アー”) 1997.12.16, 全文, & EP 792948 A1, & FR 2745590 A1, & CA 2196744 A, & US 5843585 A, & DE 69705141 E, & ES 2158459 T3	1-11
A	JP 2001-342556 A (経済産業省産業技術総合研究所) 2001.12.14, 全文, (ファミリーなし)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.05.2004		国際調査報告の発送日 08.6.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-140353 A (三菱マテリアル株式会社) 1998.05.26 全文, (ファミリーなし)	1-11
E,A	JP 2004-91920 A (株式会社神戸製鋼所) 2004.03.25 全文, (ファミリーなし)	1-11

10/551993

PCT/JP2004/003813

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月 4日

REC'D 13 MAY 2004

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-102019

[ST. 10/C]: [JP2003-102019]

WIPO PCT

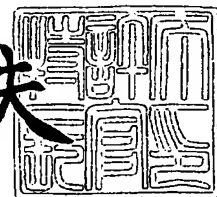
出 願 人
Applicant(s): 株式会社神戸製鋼所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3034855

【書類名】 特許願

【整理番号】 31248

【提出日】 平成15年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06

【発明の名称】 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法および積層皮膜被覆部材の製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 玉垣 浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 小原 利光

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 佐藤 俊樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216719

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法および積層皮膜被覆部材の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するにあたり、結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うことを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

【請求項 2】 前記セラミックス粉末として、 α 型結晶構造のアルミナ粉末を用いる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記アルミナ粉末として、平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ 以下のものを用いる請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記基板として、周期律表の 4 a 族、5 a 族および 6 a 族の元素、Al、Si 並びに Y よりなる群から選択される 1 種以上の元素と C、N、B、O の中の 1 種以上の元素との化合物、これらの相互固溶体、および C、N、B の中の 1 種以上の元素からなる化合物、よりなる群から選択される 1 種以上からなる皮膜が表面に形成されたものを用いる請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 前記基板として、TiN、TiC、TiCN、TiAlN および TiAlCrN よりなる群から選択される 1 種以上を含む硬質皮膜が表面に形成されたものを用いる請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記基板表面の処理は、前記セラミックス粉末を用いて基板表面を研磨する工程を含むものである請求項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】 前記基板表面の処理は、前記セラミックス粉末を分散させた液体中に基板を浸漬し超音波印加を行う工程を含むものである請求項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】 前記アルミナ皮膜の形成は、気相成長法で行う請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 前記気相成長法として、CVD法、PE-CVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法および蒸着法よりなる群から選択されるいずれかを用いる請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】 前記請求項 1～9 に記載のいずれかの方法を採用して、前記皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することを特徴とする積層皮膜被覆部材の製造方法。

【請求項 11】 TiN、TiC、TiCN、TiAlN および TiAlCrN よりなる群から選択される 1 種以上を含む硬質皮膜を基板上に形成する工程、結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行う工程、および該処理後の基板上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を順次実施することを特徴とする積層皮膜被覆部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材等に被覆される α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、および該方法で最表面に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成する積層皮膜被覆部材の製造方法に関するものであり、詳細には、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜（以下、単に「 α 型主体アルミナ皮膜」ということがある）を、上記切削工具や摺動部材等の基板の種類を考慮することなく該基板の特性を損なうことのない低温条件で形成することのできる有用な製造方法に関するものである。

【0002】

尚、本発明によって得られるアルミナ皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

【0003】

【従来の技術】

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超合金製の基板表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒

化物等の硬質皮膜が、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成されたものが用いられている。

【0004】

特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が特性として要求されるので、該両特性を有するものとして、特にチタンアルミニウム窒化物（TiAlN）が、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。この様にTiAlNが優れた特性を発揮するのは、皮膜に含まれるアルミニウムの作用により耐熱性が向上し、800℃程度の高温まで安定した耐摩耗性と耐熱性を維持できるからである。該TiAlNとしては、TiとAlの組成比の異なる様々なものが使用されているが、その大半は、上記両特性を備えたTi:Alの原子比が50:50～25:75のものである。

【0005】

ところで切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。このような状況下、上記TiAlN膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、特許文献1に示されるように、TiAlN膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

【0006】

アルミナは、温度によって様々な結晶構造をとるが、いずれも熱的に準安定状態にある。しかし、切削工具の如く切削時における刃先の温度が、常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合には、アルミナの結晶構造が変化し、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。ところが、CVD法を採用し、基板温度を1000℃以上に高めることによって形成されるα型結晶構造のアルミナだけは、一旦形成されると、以後の温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、α型結晶構造のアルミナ皮膜を被覆することが有効な手段とされている。

【0007】

しかしながら、上述した通りα型結晶構造のアルミナを形成するには、基板を1000℃以上にまで加熱しなければならないため、適用できる基板が限られる

。基板の種類によっては、1000℃以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基板としての適性が失われる可能性が生じるからである。また、超合金の様な高温用基板であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。また、耐摩耗性を発揮する膜として基板上に形成されたTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は一般に最高で800℃程度であり、1000℃以上の高温にさらされると、皮膜が変質し、耐摩耗性が劣化するおそれがある。

【0008】

この様な問題に対し、特許文献2には、上記アルミナと同レベルの高硬度を有する(A1, Cr)₂O₃混合結晶が、500℃以下の低温域で得られた旨報告されている。しかしながら、被削材が鉄を主成分とするものである場合、前記混合結晶皮膜の表面に存在するCrが、切削時に被削材中の鉄と化学反応を起こし易いため、皮膜の消耗が激しく寿命を縮める原因となる。

【0009】

また、O.Zywitzki, G.Hoetzschiらは、非特許文献1で、高出力(11-17kW)のパルス電源を用いて反応性スパッタリングを行うことで、750℃でα型結晶構造の酸化アルミニウム皮膜を形成できた旨報告している。しかし、この方法でα型結晶構造の酸化アルミニウムを得るには、パルス電源の大型化が避けられない。

【0010】

この様な問題を解決した技術として、特許文献3には、格子定数が4.779Å以上5.000Å以下で、膜厚が少なくとも0.005μmであるコランダム構造(α型結晶構造)の酸化物皮膜を下地層とし、該下地層上にα型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。上記酸化物皮膜の成分は、Cr₂O₃、(Fe, Cr)₂O₃又は(A1, Cr)₂O₃のいずれかであることが好ましく、該酸化物皮膜の成分が(Fe, Cr)₂O₃である場合には、(Fe_x, Cr_(1-x))₂O₃(ただし、xは0≤x≤0.54)を採用することがより好ましく、また、該酸化物皮膜の成分が(A1, Cr)₂O₃である場合には、(Al_y, Cr_(1-y))₂O₃(ただし、yは0≤y≤0.90)を採用することがより好ましいと示されている。

【0011】

また、硬質皮膜としてTi、Cr、Vよりなる群から選択される1種以上の元素とAlとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層として($Al_z, Cr_{(1-z)}$)N(ただし、 z は $0 \leq z \leq 0.90$)からなる皮膜を形成し、さらに該皮膜を酸化処理してコランダム構造(α 型結晶構造)の酸化物皮膜を形成した後、該酸化物皮膜上に α 型結晶構造のアルミナを形成することが有用である旨示されている。

【0012】

【特許文献1】

特許第2742049号公報

【特許文献2】

特開平5-208326号公報

【特許文献3】

特開2002-53946号公報

【非特許文献1】

Surf.Coat.Technol. 86-87 1996 p. 640-647

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らも、硬質皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成すべく、様々な方法等を提案した(例えば特願2002-233848号)。

【0014】

しかし、本発明者らがこれまで提案した方法を硬質皮膜以外の様々な種類の基板に適用したところ、基板の種類によっては α 型主体アルミナ膜が得られなかった。また、 α 型主体アルミナ膜を形成できる上記硬質皮膜についても、約700℃と比較的低温域で成膜を行うと、得られるアルミナ膜の結晶構造は、 α 型結晶構造に対して γ 型結晶構造の比率が増加した。これらを確認した実験結果について以下に詳述する。

【0015】

まず、基板として以下①～③の3つを用意し、下記実験Aおよび実験Bを行っ

た。

【0016】

①Siウエハ

②超硬合金製の基板(12.7mm×12.7mm×5mm)を、
鏡面研磨($Ra=0.02\mu m$ 程度)し、該基板上に予めアーキイオンプレーティング法(以後、AIP法と略記する)で2~3 μm のTiAlN皮膜(Ti_{0.55}Al_{0.45}N)を硬質皮膜として形成したもの

③上記②と同様の処理をした超硬合金製の基板上に、予めAIP法で
2~3 μm のCrN皮膜を硬質皮膜として形成したもの

<実験A>

まず基板の酸化処理を行い、その後にアルミナ皮膜を形成した。基板の酸化処理およびアルミナ皮膜の形成は、AIP蒸発源やマグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ加熱機構、基板回転機構等を備えた、図1に示す真空成膜装置(神戸製鋼所製 AIP-S40複合機)で行った。

【0017】

上記基板の酸化処理は次の様にして行なった。即ち、試料(基板)2を装置1内の回転テーブル3上の遊星回転治具4にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部の側面に2箇所と中央部に設置したヒーター5で試料を750℃となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置1内に、酸素ガスを流量300sccm、圧力0.75Paとなるよう導入し、20分間加熱保持して酸化を行なった。

【0018】

アルミナ皮膜は次の様にして形成した。即ち、アルゴンと酸素の雰囲気中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図1における2台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード6に約2.5kWのパルスDC電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して約2 μm のアルミナ皮膜を形成した。尚、アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン-酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行なった。

【0019】

この様にして形成された皮膜の表面を薄膜X線回折装置で分析し、最表面に形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。図2に上記基板②(TiAlN皮膜)を用いた場合、図3に上記基板③(CrN皮膜)を用いた場合、また図4に上記基板④(Siウエハ)を用いた場合のアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果を示す。

【0020】

図2では、TiAlNを示す回折ピークと若干の γ 型結晶構造のアルミナを示す回折ピーク(以下、「 γ アルミナピーク」という)がみられるが、 α 型結晶構造のアルミナを示す回折ピーク(以下、「 α アルミナピーク」という)が最も大きく、TiAlN皮膜上には α 型主体アルミナ膜が形成されていることがわかる。また図3でも α アルミナピークが最も大きいことから、CrN皮膜上にも α 型主体アルミナ膜が形成されていることがわかる。尚、図3では、CrN膜の表面が酸化されてできたクロム酸化物を示すピークも確認された。

【0021】

これに対し図4では、 α アルミナピークが検出されておらず、Siウエハ上には γ 型結晶構造主体のアルミナ膜が形成されていることがわかる。

【0022】

<実験B>

次に、基板温度を700℃と上記実験Aより低温とすることを除き、上記実験Aと同じ条件で上記基板①~③のそれぞれにアルミナ皮膜を成膜し、得られたアルミナ皮膜を薄膜X線回折装置で分析した。その結果を上記基板②(TiAlN皮膜)について図5に、上記基板③(CrN皮膜)について図6に、また上記基板④(Siウエハ)について図7に示す。

【0023】

図5と前記図2は、いずれもTiAlN皮膜上に成膜したものであるが、より低温域でアルミナ皮膜を形成すると、図5に示されるように α アルミナピークに対する γ アルミナピークの強度比が高くなり、アルミナに占める γ 型結晶構造のアルミナの比率が増加することがわかる。

【0024】

また、上記基板③(CrN皮膜)を用いた場合にも同様の結果が得られた。即ち、図6と前記図3との比較から、図6には、前記図3ではみられなかった γ アルミナピークが確認され、成膜温度が低温域の場合には、 γ 型結晶構造のアルミナが形成し易いことがわかる。

【0025】

上記基板①(Siウエハ)の場合には、成膜温度が750℃の場合(前記図4)と同様に、図7ではアルミナピークとして γ アルミナピークしか確認できず、本発明で意図する成膜温度では、 γ 型結晶構造のアルミナしか形成されないことがわかる。

【0026】

発明者は、その他の条件についても変化させて同様の実験を行った結果、最も α 型結晶構造のアルミナが形成しやすいのは、基板表面が、CrN等のCrを含む皮膜の場合であり、次にTiAlN等のAlを含有する皮膜、TiN、TiCN等のTiを含有する皮膜がこれに続き、該皮膜の形成されていない高速度鋼製や超硬合金製の基板にも、 γ 型結晶構造のアルミナと混合して α 型結晶構造のアルミナが形成されることを確認した。しかしSiウエハ上には、どの様に条件を変更しても γ 型結晶構造のアルミナしか形成されなかった。

【0027】

本発明は、上記の様な事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、表面に上記TiAlN皮膜やCrN皮膜等の形成された基板のみならず、Siウエハの様に約800℃以下では γ 型結晶構造のアルミナしか形成されない基板にも、該基板の変形・変質を生じさせない比較的低温で、 α 型主体アルミナ皮膜を形成する方法を提供することを目的とした。

【0028】

この様に、 α 型主体アルミナ皮膜が形成され難い基板への成膜方法を確立することで、基板の種類を考慮することなく低温域で α 型主体アルミナ皮膜を形成できると考える。

【0029】

また本発明は、 α アルミナの形成が可能なCrN、TiAlN上に、より低い成膜温度で γ 相等の混入のない α 型主体アルミナ皮膜を形成することを、併せて目的とするものである。

【0030】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法とは、基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するにあたり、結晶構造が α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うところに特徴を有するものである。

【0031】

前記セラミックス粉末としては、酸化物セラミックスがよく、 α 型結晶構造主体のアルミナと同じコランダム構造（ α 型結晶構造）であるセラミックス粉末を用いるのがよく、好ましくは α 型結晶構造のアルミナ粉末で、平均粒子径が50 μ m以下のものを用いるのがよい。

【0032】

前記基板としては、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これらの相互固溶体、およびC、N、Bの中の1種以上の元素からなる化合物、よりなる群から選択される1種以上からなる皮膜が表面に形成されたものを用いることができ、その代表的なものとして、例えばTiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜が表面に形成されたものを用いることができる。

【0033】

また前記基板表面の処理は、その処理工程として、前記セラミックス粉末（好ましくは前記アルミナ粉末）を用いて基板表面を研磨する工程、または前記セラミックス粉末（好ましくは前記アルミナ粉末）を分散させた液体中に基板を浸漬し超音波印加を行う工程を含むものが挙げられる。

【0034】

前記アルミナ皮膜の形成は気相成長法で行うのがよく、該気相成長法として、CVD法、PE-CVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法および蒸着法よりなる群から選択されるいずれかを用いることができる。

【0035】

本発明は、この様にして前記皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成するところに特徴を有する積層皮膜被覆部材の製造方法や、

(1) TiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜を基板上に形成する工程、

(2) 結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行う工程、および

(3) 該処理後の基板上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程

を順次実施することを特徴とする積層皮膜被覆部材の製造方法も規定するものである。

【0036】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前述した様な状況の下で、基板の種類に関係なく α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を、約800℃以下の比較的低温域で該基板上に形成するための方法について様々な角度から検討を行った。その結果、基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）上にアルミナ皮膜を成膜するにあたり、特に、 α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造が、結晶構造の主体となっているセラミックス粉末を用いて基板表面の処理（以下、単に「前処理」ということがある）を行えばよいことを見出した。

【0037】

この様な知見は、様々な実験を行って得たものであり、そのメカニズムについて完全に解明できた訳ではないが、実験で確認した事実に基づき次のような機構によるものと考えられる。

【0038】

発明者らの実験結果から、アルミナ皮膜の結晶層の生成には、下地である基板

表面の特性が非常に重要な役割を果たしていると考えられる。

【0039】

具体的に、基板表面が例えばAIP法で形成されたTiAlN皮膜やCrN皮膜を酸化処理したものである場合、該基板上に形成されるアルミナは α 型結晶構造となり易い。これは、前記酸化処理により、TiAlN皮膜の最表面にはアルミニウム酸化物が形成され、またCrN皮膜の最表面には α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造のCr₂O₃が形成され、これらの存在により、成膜初期における α 型のアルミナ結晶核生成に好適な状態が形成されているためと考えられる。

【0040】

これに対し、上述の通りSiウエハを基板に用いた場合には、上記TiAlN皮膜やCrN皮膜の場合と同条件で成膜を行っても、 α 型結晶構造のアルミナは全く析出しない。その理由として、Siウエハを酸化処理することでSiウエハ表面上に薄く緻密なSiO₂膜が形成されるが、該SiO₂膜は、アルミナの α 型結晶核が生成しにくい状態であるためと考えられる。

【0041】

ところが、同じく基板としてSiウエハを用いた場合でも、アルミナ皮膜形成前に、 α 型結晶構造のアルミナ粉末を用いて、研磨または該粉末を分散させた液体中にSiウエハ基板を浸漬して超音波印加を行った場合には、 α 型主体アルミナ皮膜が700℃及び750℃の成膜温度で形成された。

【0042】

一方、基板として同じくSiウエハを用い、上記アルミナ粉末と同じ硬質粉末であるダイヤモンドペースト（ダイヤモンド粉末）をアルミナ粉末の代わりに用いて処理を行った場合には、 α 型主体アルミナ皮膜が形成されなかった。また、ジルコニア粉末またはシリカ（SiO₂）粉末をアルミナ粉末の代わりに用いて同様の処理（超音波処理）を行った場合も、 α 型結晶構造のアルミナは若干であり γ 型結晶構造が主体のアルミナ膜となった。

【0043】

この様に、 α 型結晶構造のアルミナ粉末で前処理を行った場合にのみ、Siウエハ上に α 型主体アルミナ皮膜が形成できたことから、該前処理によって、アル

ミナ粉末の α 型結晶構造を反映した形状の微細な傷や凹みがSiウエハ上に形成されたか、あるいは α 型結晶構造のアルミナ粉末が基板表面に極微量残存し、これら傷や凹みまたは極微量のアルミナ粉末が、アルミナ成膜時に α 型のアルミナ結晶核生成の起点になったものと考えられる。

【0044】

別の実験として、Siウエハのかわりに、表面がCrN、TiAlNなどの硬質皮膜で被覆された基板を用い、上記と同様に基板温度700℃で該硬質皮膜上に成膜を行う実験を行った。その結果、上記前処理を行わない場合には、CrN上に、 α アルミナが主体であり γ 相がわずかに含まれる皮膜が形成され、TiAlN上には、 α アルミナと γ アルミナの混合皮膜が形成された。これに対し、上記硬質皮膜の表面を前記アルミナ粉末で前処理した場合には、CrN、TiAlNのいずれの上にも α 型主体アルミナ皮膜を形成することができた。

【0045】

一方、ダイヤモンド、ジルコニア、またはシリカの粉末を上記アルミナ粉末の代わりに用いて前処理を行った場合には、上記アルミナ粉末を使用したときに観察された様な α 結晶化促進の効果は得られなかった。このような現象は、上記Siウエハを基板として実験を行った場合と同じ理由により生じたものと考えられる。

【0046】

以上の考察から、本発明者らは、基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）にアルミナ皮膜を形成するにあたり、 α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造が、結晶構造の主体となっているセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行うのが有効であるとの知見を得た。

【0047】

前記基板表面の処理法としては、前記実験のようにアルミナ粉末等のセラミックス粉末を用いて基板表面を研磨したり、該粉末を分散させた液体中に基板を浸漬して超音波印加を行う他、これらに類似の処理方法を採用することができ、例えば、ショットブラスト、湿式ホーニング、バレル研磨等が適用可能である。

【0048】

前記処理に使用する前記セラミックス粉末としては、金属酸化物、金属窒化物、金属ホウ化物、金属炭化物、金属炭窒化物等が挙げられ、具体的に α 型結晶構造のアルミナの他、 α 結晶構造のアルミナと同じ結晶構造となる前記セラミックス粉末として Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 等を用いることができる。尚、最表面に形成させるアルミナ皮膜と同じ α 型結晶構造のアルミナ粉末を用いるのがよい。

【0049】

前記アルミナ粉末のサイズは、緻密なアルミナ皮膜を形成するという観点からより小さいものを用いるのが好ましく、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下のもの、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのがよい。

【0050】

本発明で用いる基板としては、Siウエハ、超硬合金、高速度鋼、ガラス、cBN（立方晶窒化ほう素）焼結体等をそのまま使用する他、これらに皮膜を形成したものをを用いることができる。前記皮膜として、周期律表の4a族、5a族および6a族の元素、Al、Si並びにYよりなる群から選択される1種以上の元素とC、N、B、Oの中の1種以上の元素との化合物、これらの相互固溶体、およびC、N、Bの中の1種以上の元素からなる化合物（例えばダイヤモンド、DLC、窒化炭素、cBN等の窒化ほう素、 B_4C 等の炭化ほう素）、よりなる群から選択される1種以上からなる皮膜を上記基板表面に形成することができ、その代表例として、例えば、TiN、TiC、TiCN、TiAlNおよびTiAlCrNよりなる群から選択される1種以上を含む硬質皮膜が挙げられる。

【0051】

またアルミナ皮膜を形成するにあたり、本発明で規定する前処理の後に基板の酸化処理を行えば、 α 型主体アルミナ皮膜が形成されやすくなるので望ましい。この場合、酸化処理をアルミナ皮膜の成膜装置中で行い、該酸化処理時の基板温度を一定に保ったまま引き続きアルミナ皮膜を形成すれば、基板や皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

【0052】

酸化処理の方法としては、酸化性ガスの雰囲気中で基板温度を高めて行う熱酸化法が好ましい方法の一つとして挙げられる。また、別の方法として酸化性ガス

をプラズマ化して照射する方法を採用してもよい。

【0053】

形成するアルミナ皮膜の膜厚は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。該アルミナ皮膜の優れた耐熱性を持続させるには、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上確保することが有効だからであり、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。しかしアルミナ皮膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ皮膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は $20 \mu\text{m}$ 以下とするのがよく、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。

【0054】

本発明では、アルミナ皮膜の形成方法は特に限定されず、CVD法、PE-CVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等の気相成長法を用いればよいが、その中でも、低温域で成膜することのできるPVD法としてスパッタリング法を採用することが好ましく、特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

【0055】

該アルミナ成膜時の基板温度は特に規定しないが、上述の通り酸化処理工程に引き続きアルミナ皮膜を形成する場合には、約 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度域で行うのが好ましい。

【0056】

本発明は、皮膜の被覆された基板に限定することなく様々な基板に α 型主体アルミナ皮膜を形成することができるので、TiAlN等の硬質皮膜が形成された基板上に α 型主体アルミナ皮膜を形成して切削工具や摺動部材等の積層皮膜被覆部材とする他、Siウエハ基板上に α 型主体アルミナ皮膜を形成してサファイア（単結晶アルミナ）基板の代替品として使用したり、石英ガラス上に α 型主体アルミナ皮膜を形成して耐プラズマ性に優れた部材としたり、あるいは、耐熱合金上に高耐熱の絶縁性皮膜として α 型主体アルミナ膜を形成したり、超硬合金、cBN焼結体や高速度鋼基板の上に直接 α 型主体アルミナ皮膜を形成して切削工具等として用いるなど幅広い用途に適用可能である。

【0057】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0058】

<実施例1>

Siウエハ（サイズ：約20mm×20mm）を基板として用い、下記（A）～（C）の3通りの各条件で前処理した後に洗浄を行って表面を清浄にしたものを用意し、該基板を酸化処理した後にアルミナ皮膜の形成を行った。尚、下記アルミナ粉末として、平均粒子径が1μm、組成がAl₂O₃:99.7質量%のものをを用いた。また前記アルミナ粉末は、α型結晶構造主体のアルミナであることをX線回折で別途確認した。

【0059】

（A）前処理なし

（B）アルミナ粉末を塗布したバフ布で表面を研磨する

（C）アルミナ粉末をエタノール中に0.25g/mLの割合で分散させ、

該液体中に基板を浸漬させて6分間超音波印加する

基板の酸化処理およびアルミナ皮膜の形成は、前記図1に示す真空成膜装置（神戸製鋼所製 AIP-S40複合機）で行った。

【0060】

上記基板の酸化処理は次の様にして行った。即ち、前記処理を施したのち通常の洗浄工程を経た基板を、装置1内の回転テーブル3上の遊星回転治具4にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部の側面に2箇所と中央部に設置したヒーター5で試料を750℃となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置1内に、酸素ガスを流量300sccm、圧力0.75Paとなるよう導入し、20分間加熱保持して酸化を行った。

【0061】

尚、上記酸化処理および後述するアルミナ成膜は、前記図1における回転テーブル3を回転（公転）させるとともに、その上に設置した遊星回転治具4（基板保持用パイプ）を回転（自転）させながら行った。

【0062】

アルミナ皮膜の形成は次の様にして行った。即ち、アルゴンと酸素雰囲気中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図1における2台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード6に約2.5kWのパルスDC電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して約2 μ mのアルミナ皮膜を前記酸化物含有層上に形成した。尚、アルミナ皮膜の形成は、放電電圧およびアルゴン-酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。

【0063】

この様にして形成された皮膜の表面を薄膜X線回折装置で分析し、最表面に形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。その結果を、図4、図8および図9に示す。

【0064】

図4は上記（a）の条件、即ち本発明で規定する前処理を行わなかった結果を示しているが、この図4から、 γ 型結晶構造のアルミナしか形成していないことがわかる。これに対し、図8は上記（b）の条件（アルミナ粉末で研磨）で前処理を行った結果を示しており、図9は上記（c）の条件（アルミナ粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理）で前処理を行った結果であるが、これら図8および図9から、形成されたアルミナ皮膜は α 型結晶構造を主体とするものであることがわかる。

【0065】

以上の結果から、アルミナ皮膜を形成するにあたり、本発明で規定の条件で前処理を施せば、従来法では α 型主体アルミナ皮膜の形成されにくいSiウエハ等の基板上にも、 α 型主体アルミナ皮膜を形成できることを確認した。

【0066】

<実施例2>

基板として、以下 (i) (ii) の2つを用意した。

【0067】

(i) Siウエハ

(ii) 超硬合金製の基板 (12.7mm×12.7mm×5mm) を、

鏡面研磨 ($Ra = 0.02\mu\text{m}$ 程度) →アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄

→乾燥→AIP法で膜厚約 $2\mu\text{m}$ のTiAlN皮膜を形成したもの

そして、下記 (D) ~ (H) の5通りの各前処理を行った後に洗浄を行って表面を清浄にし、その後、基板の酸化処理およびアルミナ皮膜の形成を、基板温度を 700°C (前記実施例1より 50°C 低温) とすることを除き、前記実施例1と同じ条件で行った。尚、下記アルミナ粉末として前記実施例1と同様のものを用い、下記ダイヤモンド粉末 (ダイヤモンドペースト) として粒子径 $0.5\mu\text{m}$ のものを使用した。

【0068】

(D) 前処理なし

(E) アルミナ粉末を塗布したバフ布で表面を研磨

(F) アルミナ粉末をエタノール中に分散させ、該液体中に基板を浸漬させて
6分間超音波印加

(G) ダイヤモンド粉を塗布したバフ布で表面を研磨

(H) ダイヤモンド粉末をエタノール中に分散させ、該液体中に基板を浸漬
させて6分間超音波印加

この様にして形成された皮膜の表面を薄膜X線回折装置で分析し、最表面皮膜として形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。

【0069】

まず、基板として (i) Siウエハを用い、上記D~Hの条件で前処理を行った結果を図7および図10~13に示す。図7は上記 (D) の条件、即ち本発明で規定する条件で処理を行わなかった結果を示しているが、この図7から、アルミナ皮膜として γ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。

【0070】

これに対し、図10は上記(E)の条件(アルミナ粉末で研磨)で前処理を行った結果を示しており、図11は上記(F)の条件(アルミナ粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理)で前処理を行った結果であるが、図10および図11には、小さな γ アルミナピークが見られるが、 α アルミナピークが主体となっており α 型主体アルミナ膜が形成されていることがわかる。

【0071】

これらの結果から、本発明で規定するセラミックス粉末(アルミナ粉末)で前処理を行えば、700℃と前記実施例1より低温域で成膜しても、 α 型主体アルミナ皮膜を形成できることがわかる。

【0072】

尚、比較例として、上記(G)の条件(ダイヤモンド粉末で研磨)で前処理した結果を図12に示し、上記(H)の条件(ダイヤモンド粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理)で前処理した結果を図13に示す。

【0073】

図12では、小さな α アルミナピークが見られるが、ほとんどが γ アルミナピークであり、図13では、アルミナを示すピークのすべてが γ アルミナピークであることから、両者とも γ アルミナ主体の皮膜が形成されていることが分かる。

【0074】

そして、図10(アルミナ粉末で研磨)と図12(ダイヤモンド粉末で研磨)、また図11(アルミナ粉末を用いて超音波処理)と図13(ダイヤモンド粉末を用いて超音波処理)の比較から、前処理に使用する硬質粉末として本発明で規定するアルミナ粉末を用いるのがよいことがわかる。

【0075】

次に、基板として上記基板(ii)(超硬合金上にTiAlN皮膜を形成させたもの)を用い、上記D~Hの条件で前処理を行ったときの結果を、図5および図14~17に示す。

【0076】

図5は上記(D)の条件(前処理なし)で行った結果を示しているが、この図5では α アルミナピークに対して γ アルミナピークが比較的大きく、 α 型結晶構

造と γ 型結晶構造が混合していると考えられる。

【0077】

これに対し、図14は上記(E)の条件(アルミナ粉末で研磨)で前処理を行った結果であり、図15は上記(F)の条件(アルミナ粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理)で前処理を行った結果であるが、図14および図15では、 γ アルミナピークが非常に小さく、 α 型主体アルミナ皮膜が良好に形成されていることがわかる。

【0078】

尚、比較例として、上記(G)の条件(ダイヤモンド粉末で研磨)で前処理した結果を図16に示し、上記(H)の条件(ダイヤモンド粉末をエタノール中に拡散させて超音波処理)で前処理した結果を図17に示す。

【0079】

この図16および図17では、 α アルミナピークが小さく、アルミナ皮膜は α 型結晶構造と γ 型結晶構造の混合したものとなっており、前処理を行わない(D)場合とほとんど同じ結果になっていると思われる。

【0080】

そして、図14(アルミナ粉末で研磨)と図16(ダイヤモンド粉末で研磨)、また図15(アルミナ粉末を用いて超音波処理)と図17(ダイヤモンド粉末を用いて超音波処理)の比較から、TiAlN膜上にアルミナ皮膜を形成する場合にも、前処理には、硬質粉末として本発明で規定するアルミナ粉末を用いるのが有効であることがわかる。

【0081】

【発明の効果】

本発明によれば、表面にTiAlNやCrN等の皮膜が形成されている基板に限らず、これまで約800℃以下では γ 型結晶構造のアルミナしか形成されなかったSiウエハ等の基板にも、 α 型主体アルミナ皮膜を比較的低温で容易に形成することができ、基板の種類を考慮することなく α 型主体アルミナ皮膜を形成できる。

【0082】

また、上記基板表面がTiAlNやCrN等の皮膜であるものを用いた場合には、 γ 型結晶構造が α 型結晶構造に混じって生成し易い低温下においても、 α 型主体アルミナ皮膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

【図2】

TiAlN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度750℃）である。

【図3】

CrN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度750℃）である。

【図4】

Siウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度750℃）である。

【図5】

TiAlN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図6】

CrN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図7】

Siウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図8】

アルミナ粉末で研磨処理したSiウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度750℃）である。

【図9】

アルミナ粉末を分散させたエタノール中で超音波処理したSiウエハ上に形成

したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度750℃）である。

【図10】

アルミナ粉末で研磨処理したSiウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図11】

アルミナ粉末を分散させたエタノール中で超音波処理したSiウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図12】

ダイヤモンド粉末で研磨処理したSiウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図13】

ダイヤモンド粉末を分散させたエタノール中で超音波処理したSiウエハ上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図14】

アルミナ粉末で研磨処理したTiAlN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図15】

アルミナ粉末を分散させたエタノール中で超音波処理したTiAlN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図16】

ダイヤモンド粉末で研磨処理したTiAlN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【図17】

ダイヤモンド粉末を分散させたエタノール中で超音波処理したTiAlN皮膜上に形成したアルミナ皮膜の薄膜X線回折結果（成膜温度700℃）である。

【符号の説明】

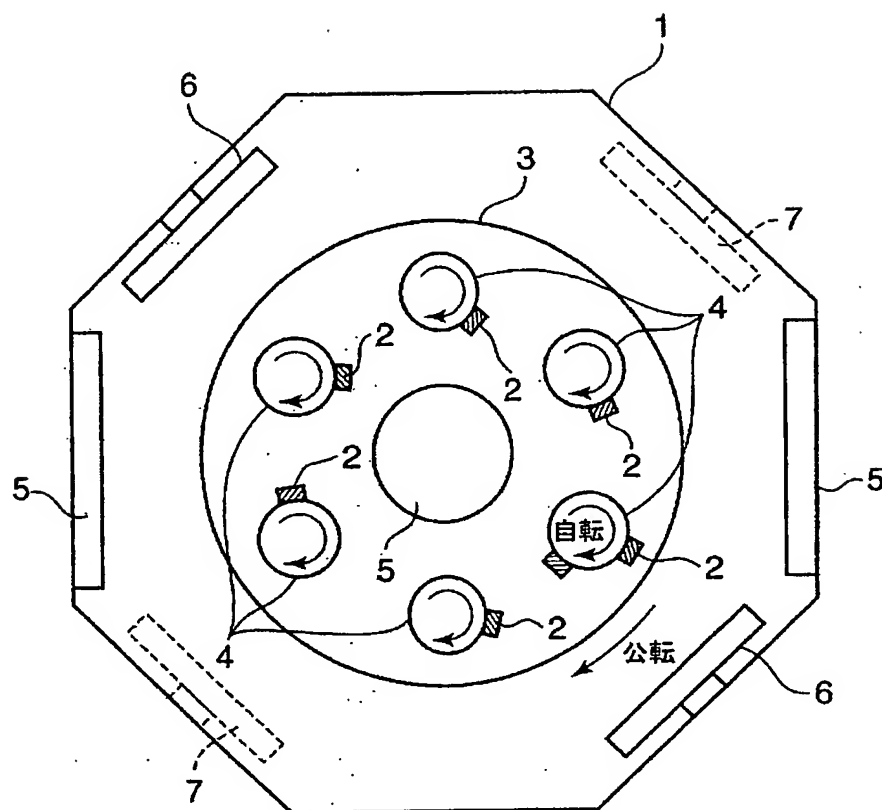
- 1 成膜用装置
- 2 試料（基板）
- 3 回転テーブル

- 4 遊星回転治具
- 5 ヒーター
- 6 スパッタリングカソード
- 7 AIP用蒸発源

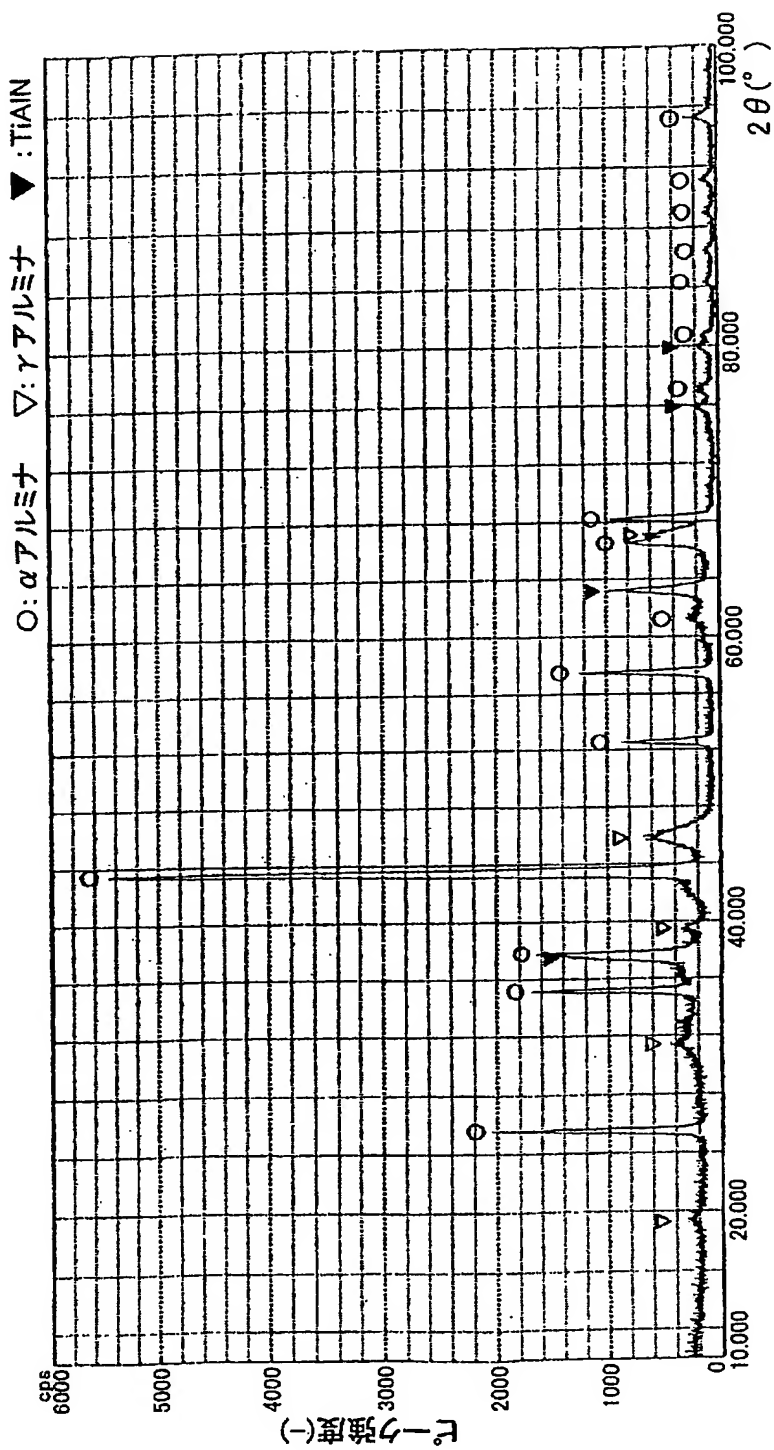
【書類名】

凶面

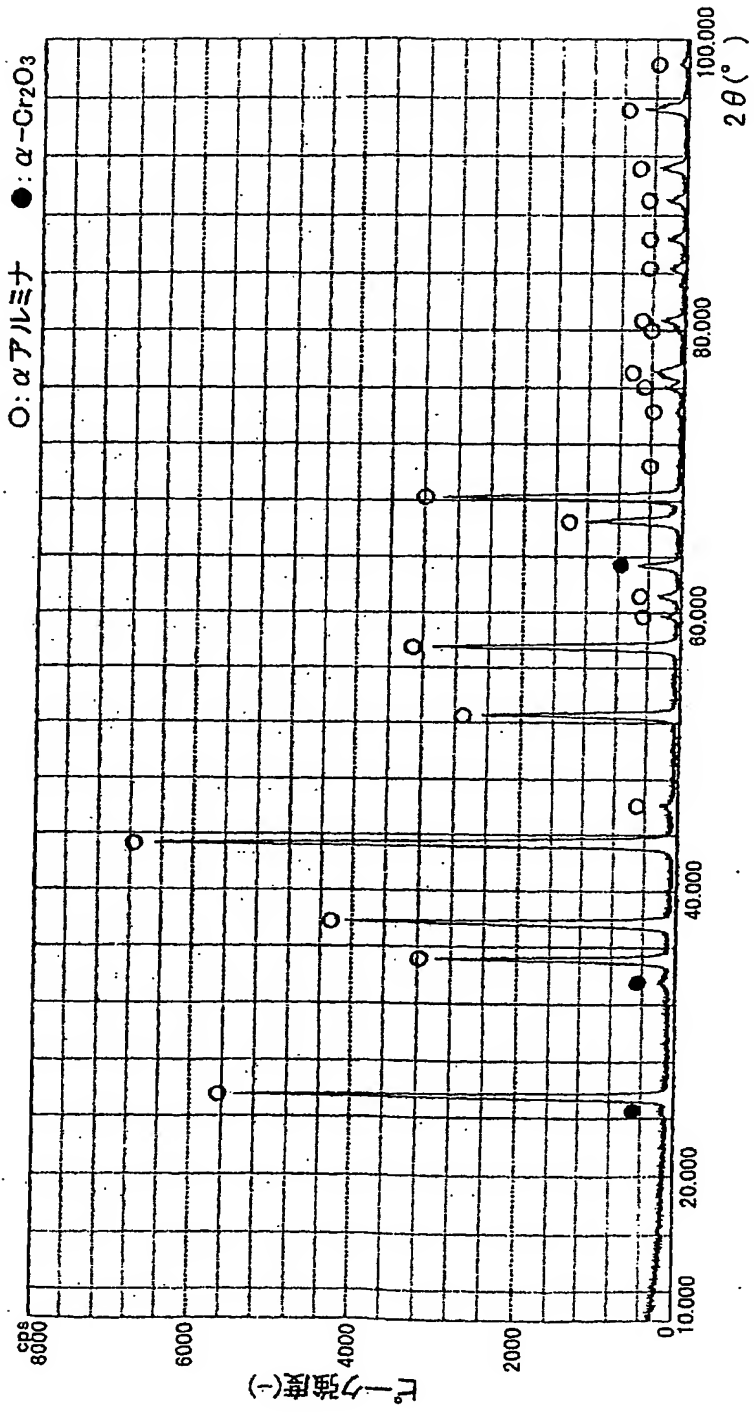
【図 1】



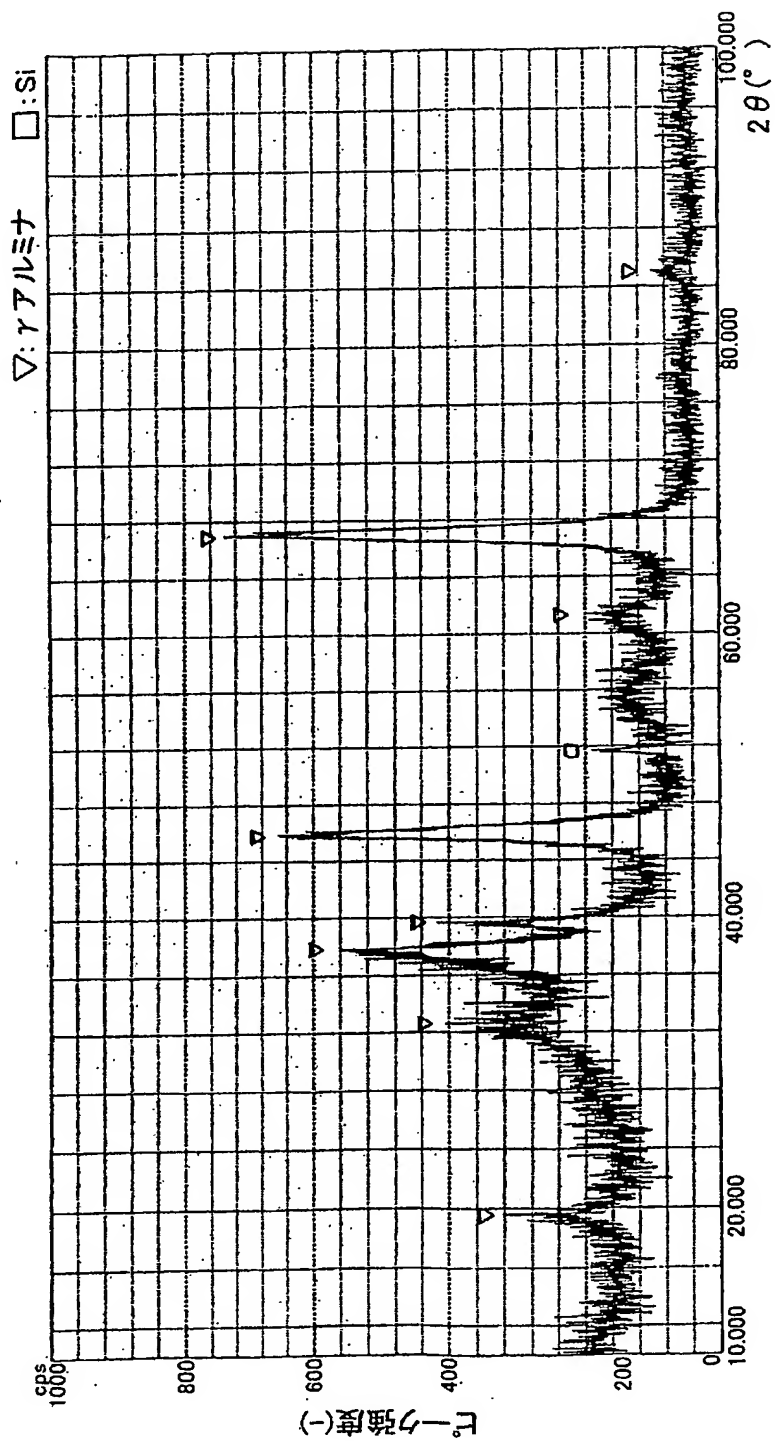
【図2】



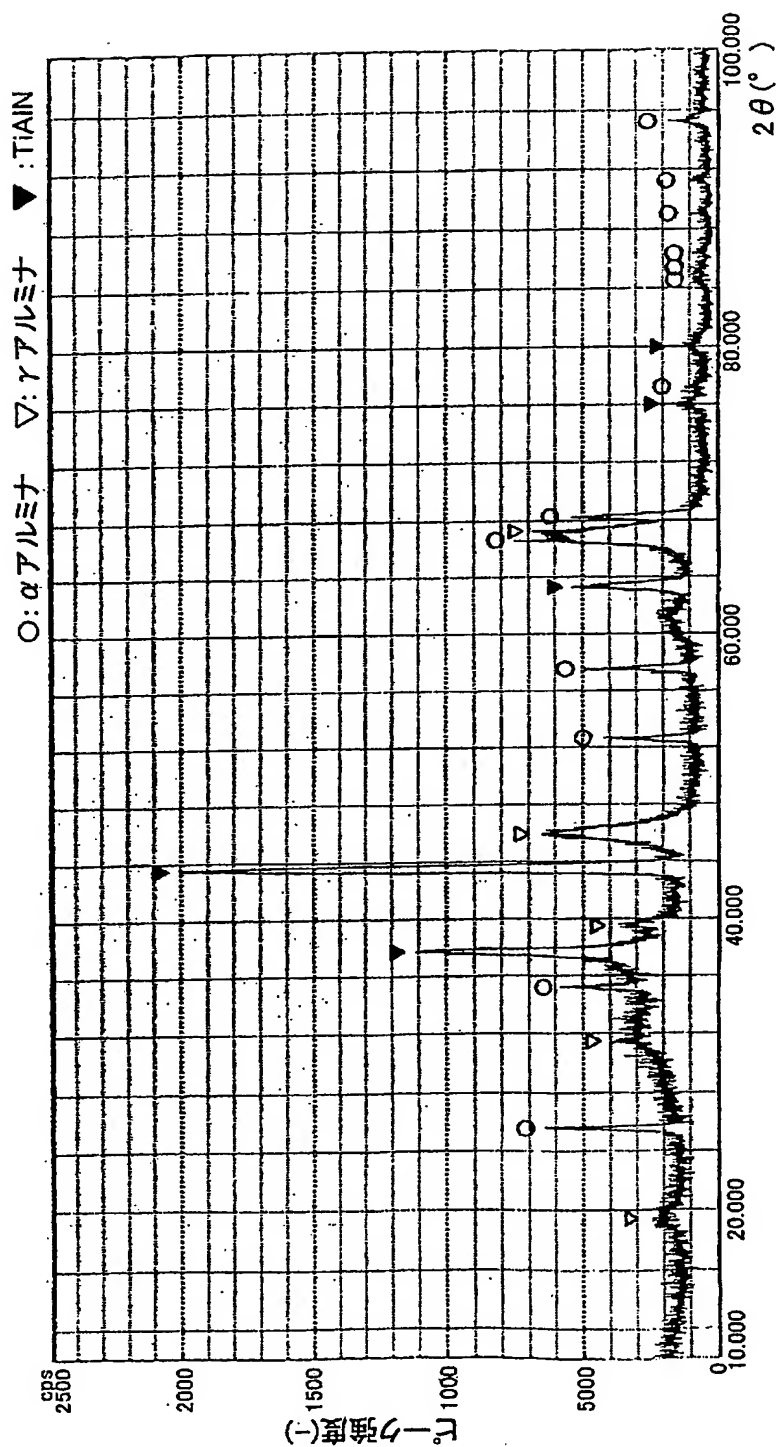
【図3】



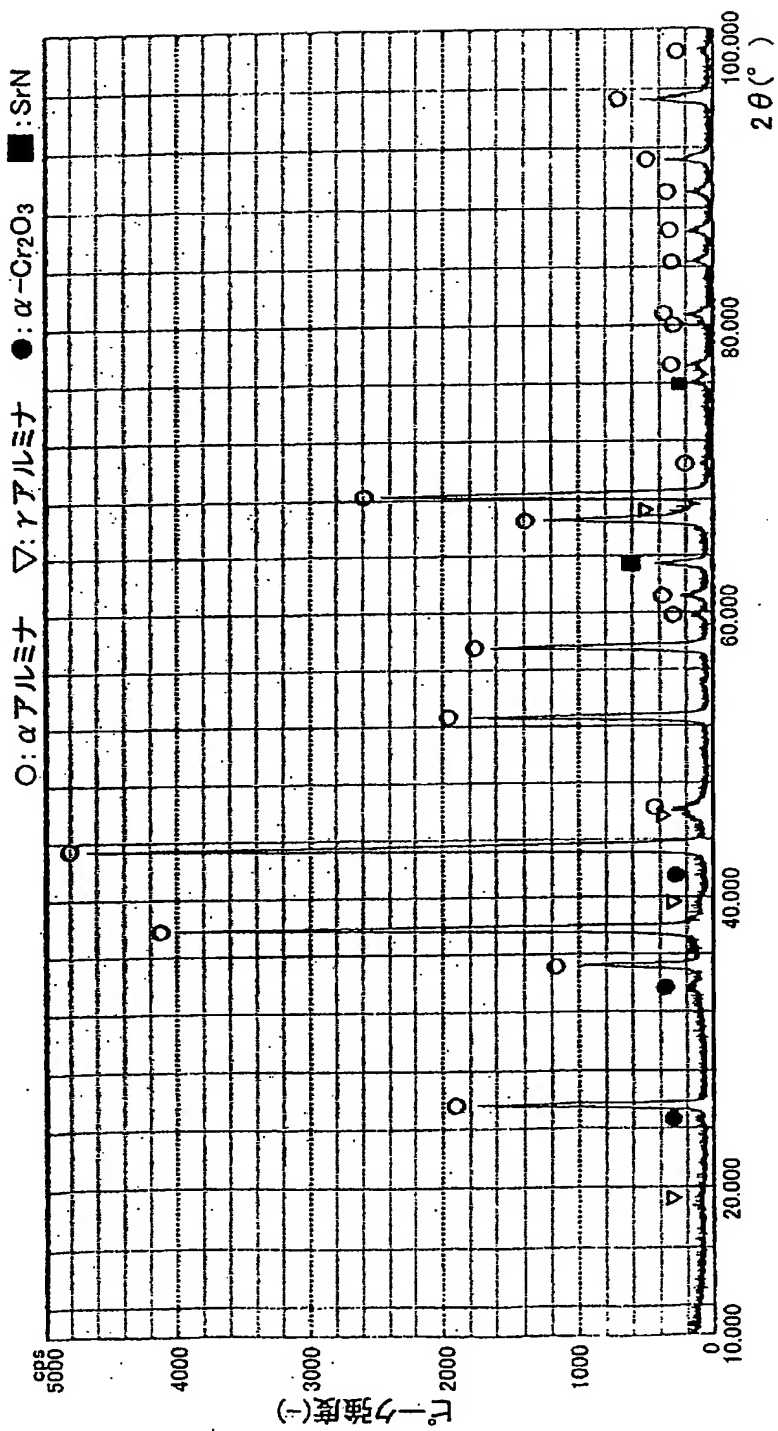
【図4】



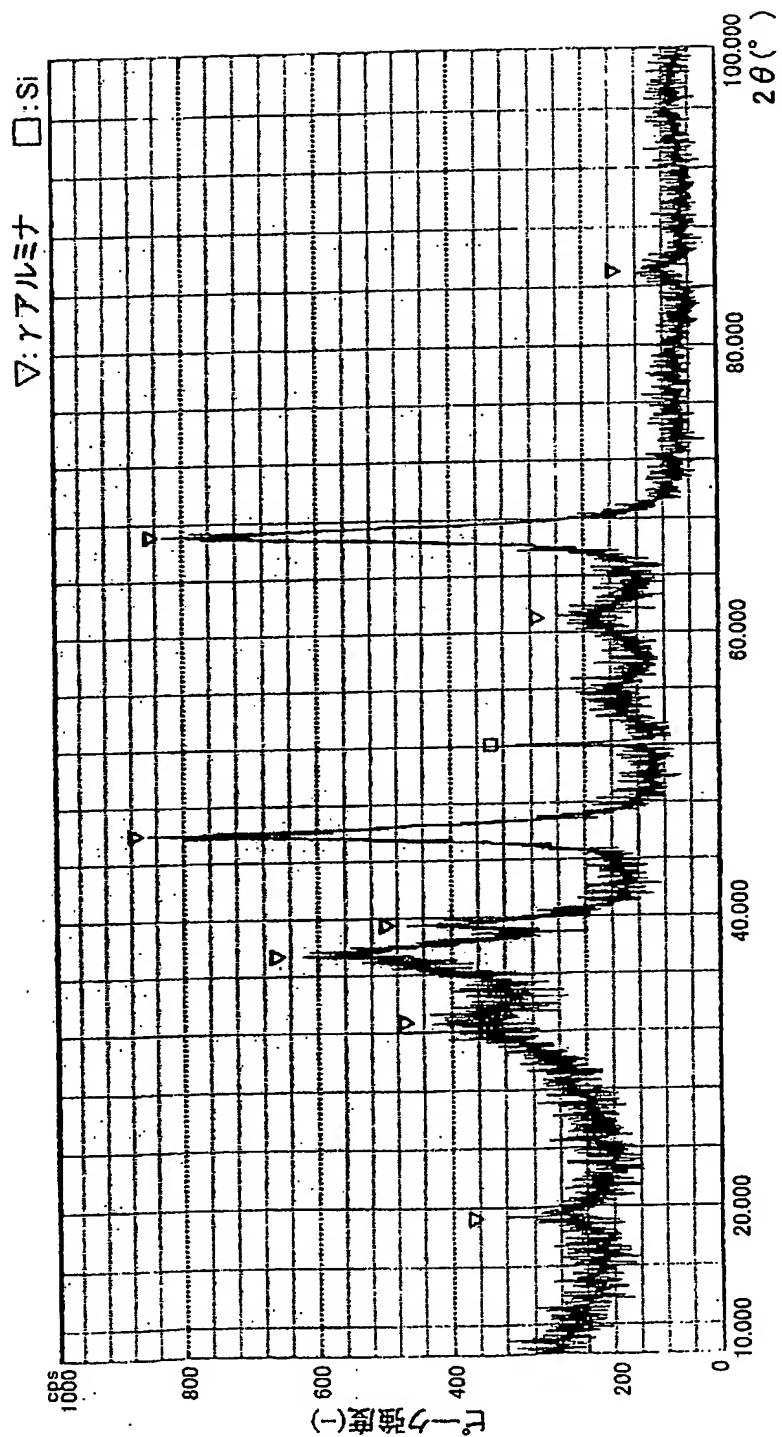
【図5】



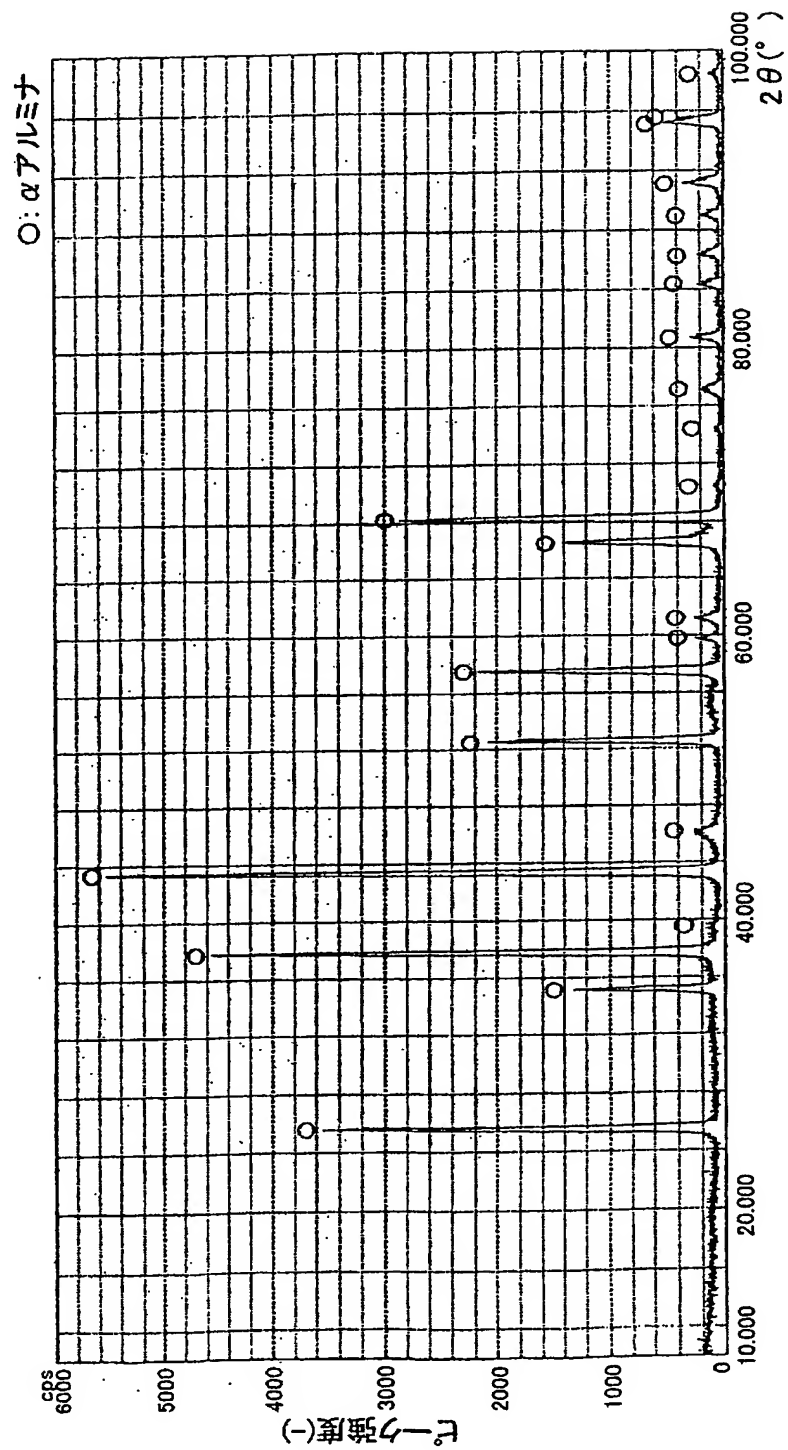
【図6】



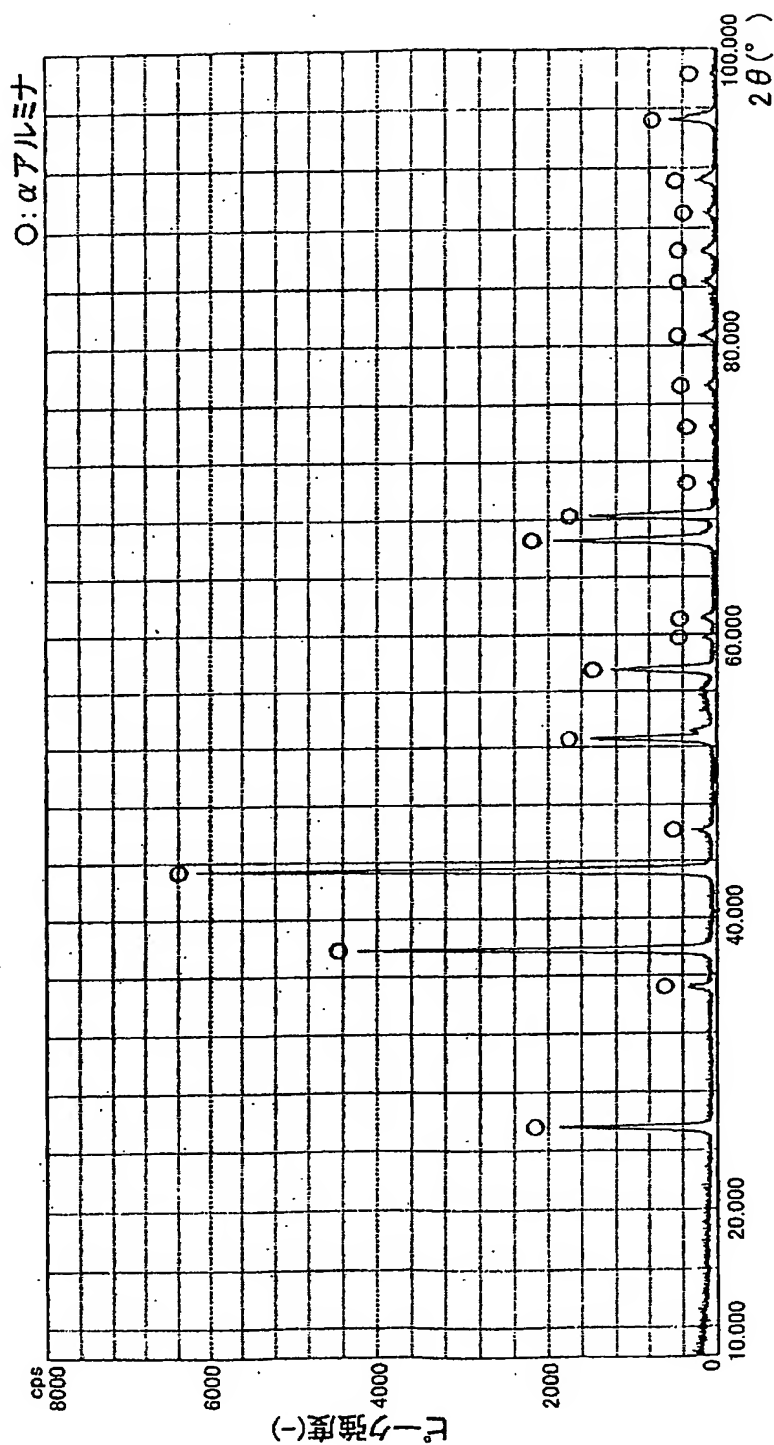
【図 7】



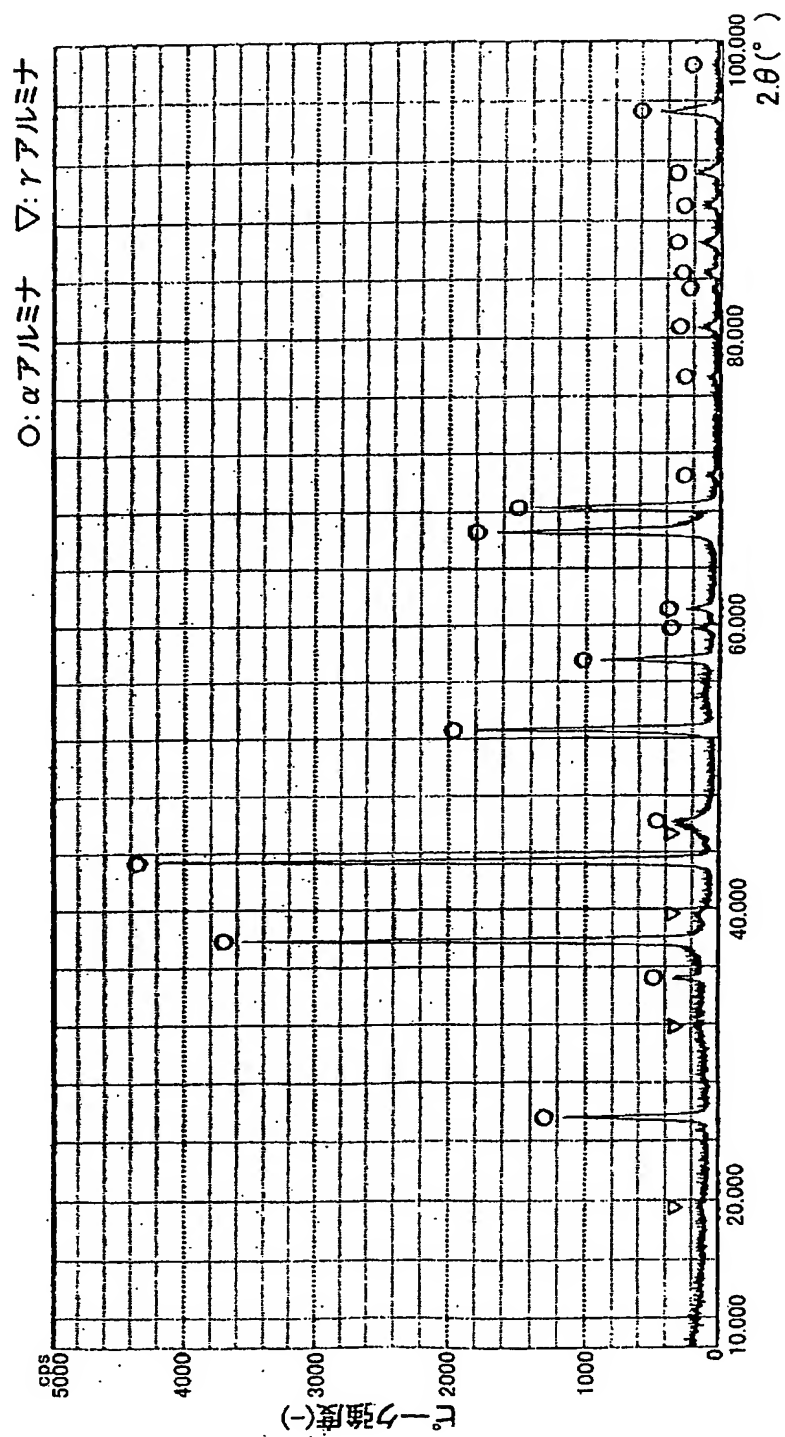
【図 8】



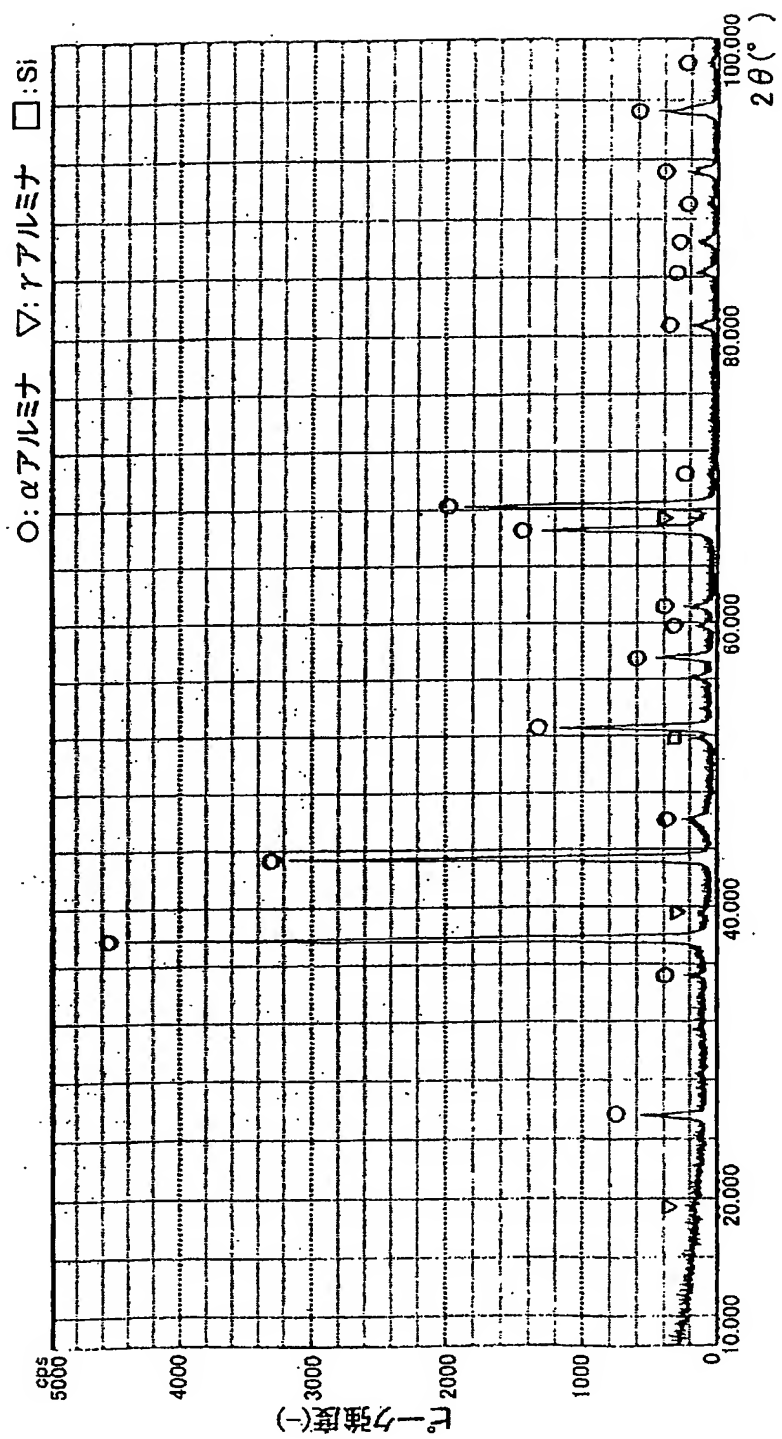
【図9】



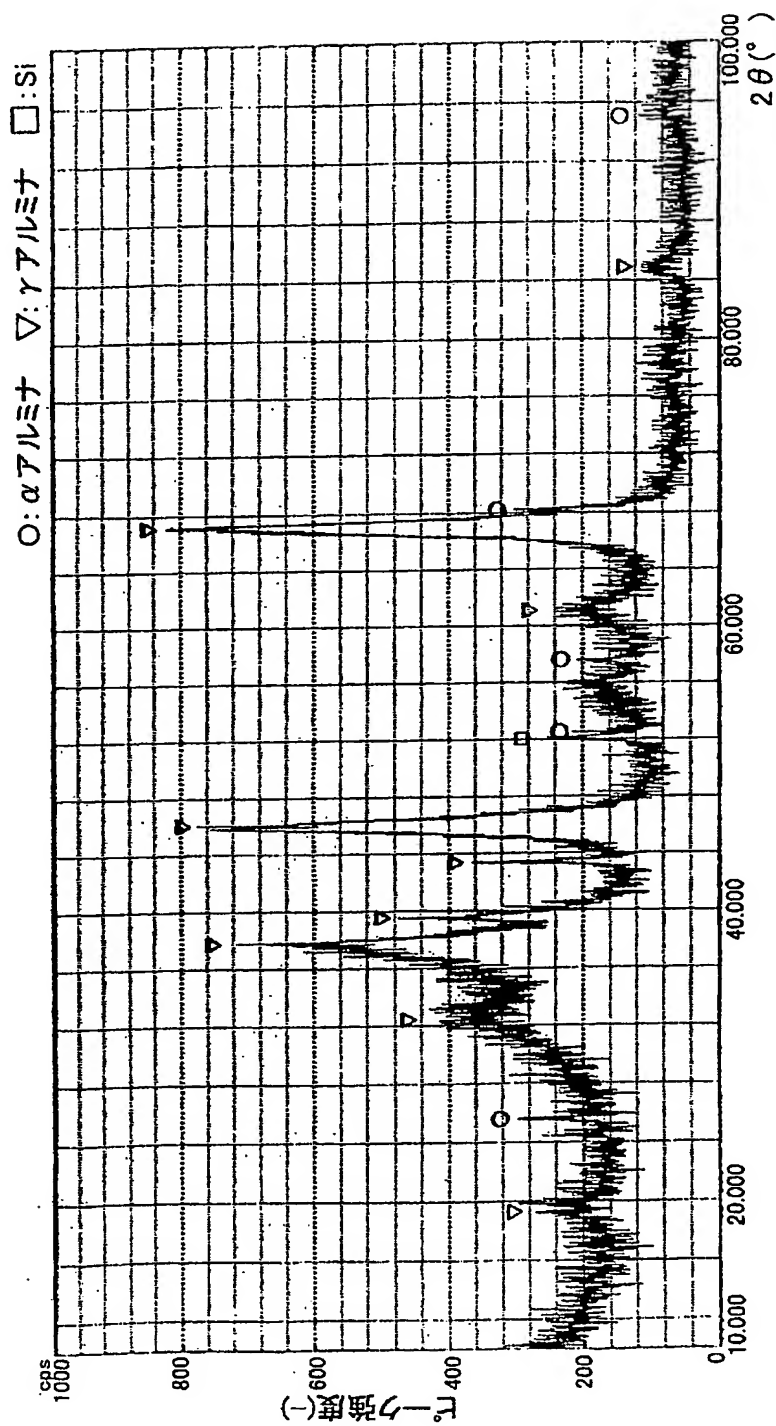
【図 10】



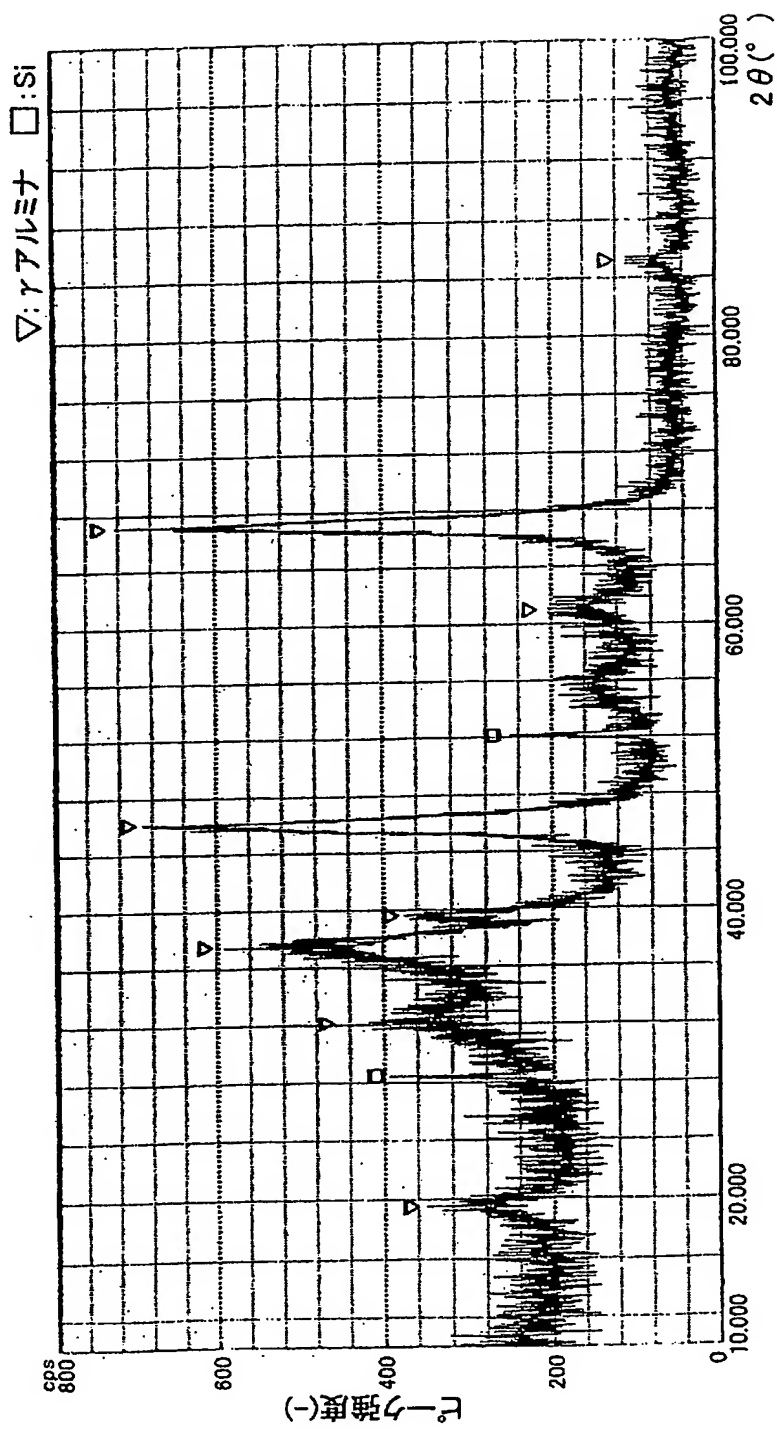
【図11】



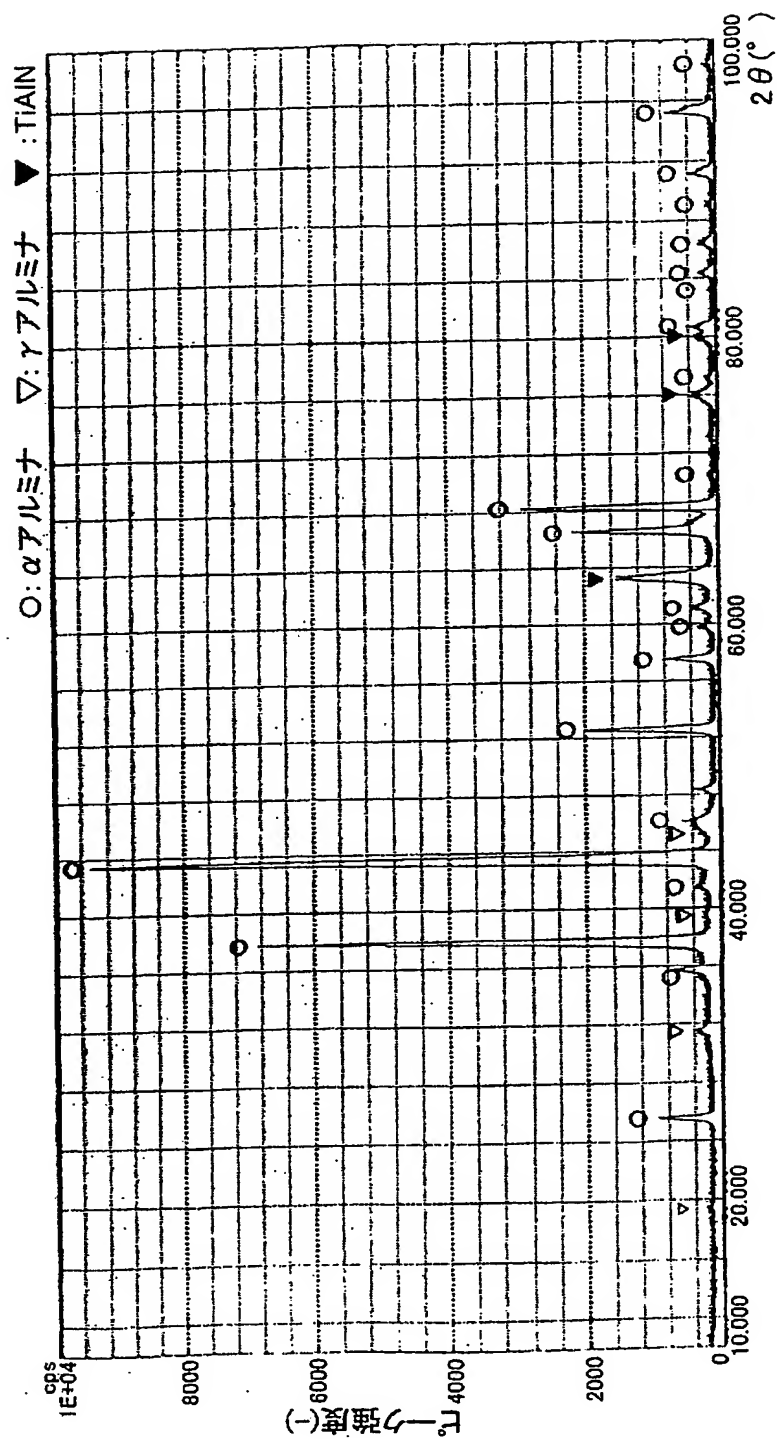
【図12】



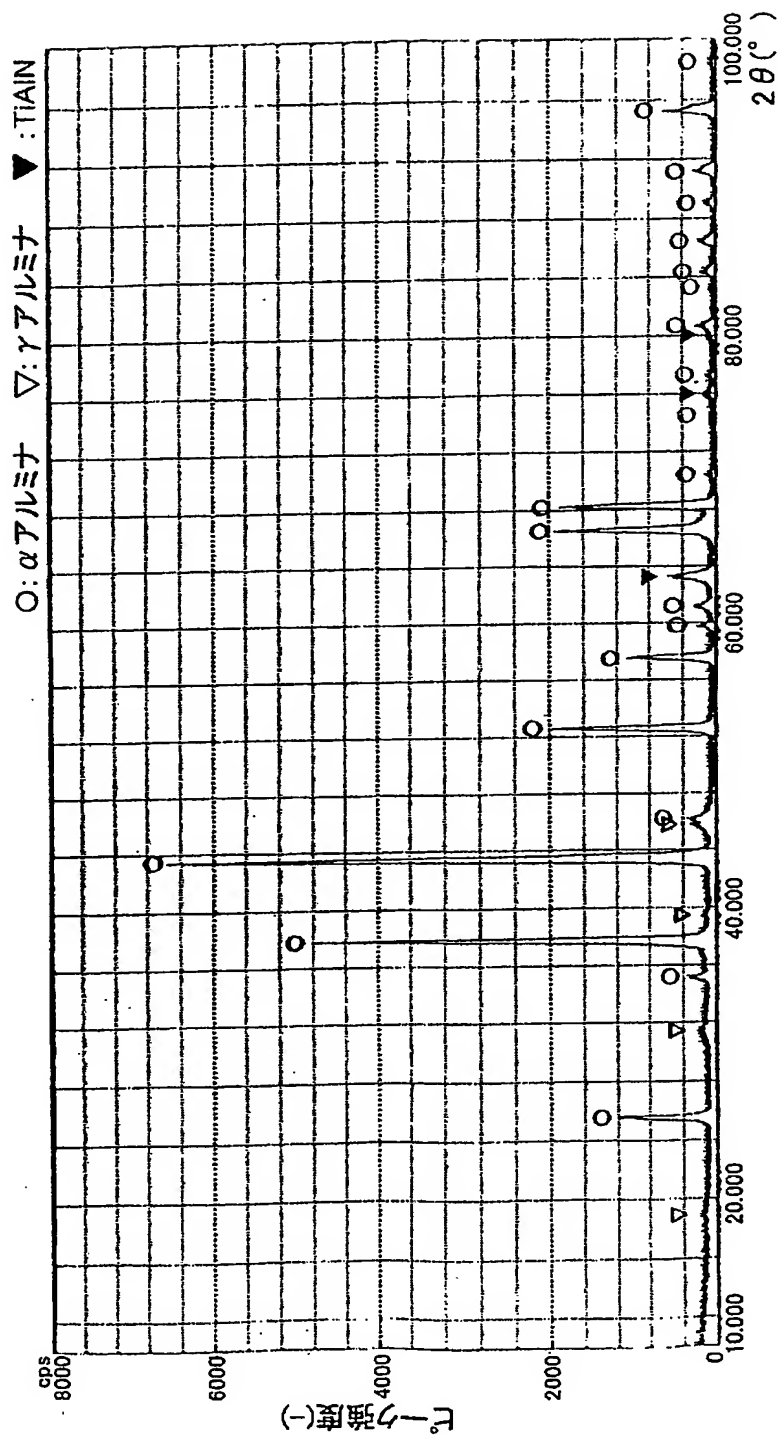
【図13】



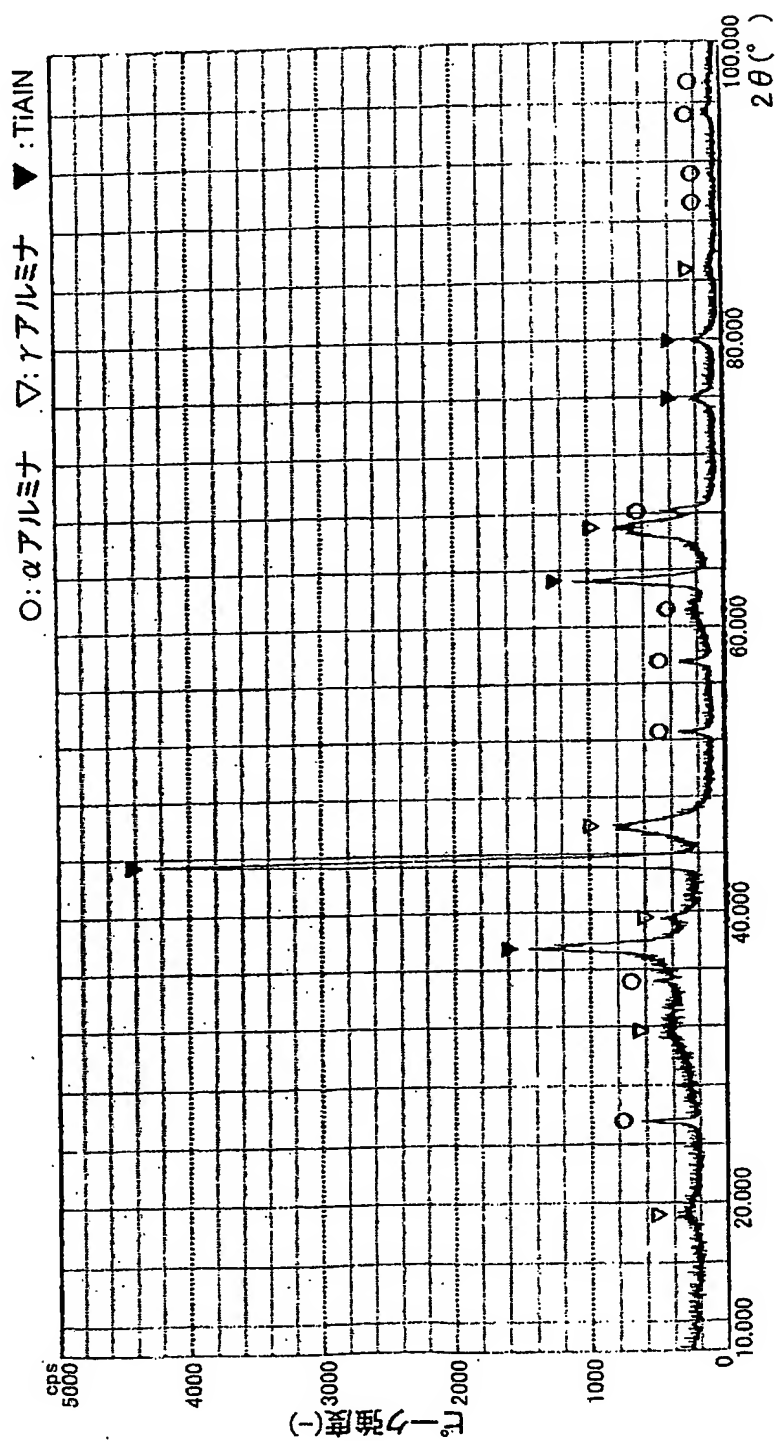
【図14】



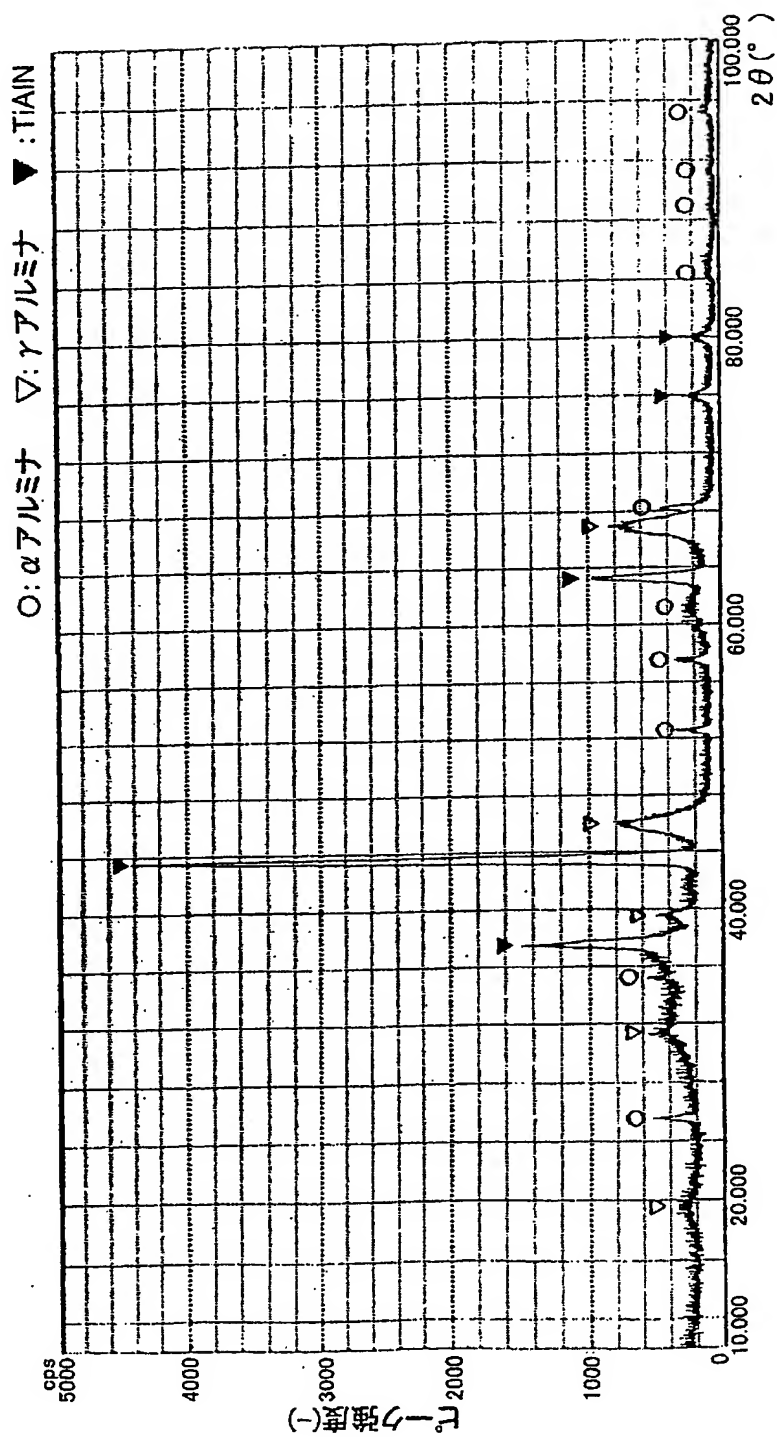
【図 15】



【図16】



【図17】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に耐熱性に優れた α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、基板の種類を考慮することなく比較的低温で基板上に形成することのできる、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板（基板上に予め皮膜が形成されたものを含む）に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成するにあたり、結晶構造が α 型結晶構造のアルミナと同じ結晶構造を主体とするセラミックス粉末を用いて基板表面の処理を行う。

特願 2003-102019

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所